

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Ярославский государственный технический университет»

На правах рукописи

ДОБРОХОТОВ Олег Владимирович

**Разработка методов синтеза мономеров и модификаторов
полимеров на основе замещенных фталонитрилов**

Специальность 02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Абрамов И.Г.

Ярославль 2014

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
1. Литературный обзор	10
1.1. Имиды и полиимины. Методы синтеза и некоторые свойства	10
1.1.1. Методы получения полиимидов	10
1.1.2. Синтез низкомолекулярных иминов	12
1.2. Методы синтеза и некоторые свойства диазосоединений	15
1.2.1. Закономерности взаимодействия азотистой кислоты с аминами	15
1.2.2. Ароматические диазосоединения и способы их получения	19
1.2.3. Способы получения многоядерных ароматических азосоединений	22
1.3. Синтез хиноксалинов различного строения	30
1.4. Материалы с нелинейными оптическими свойствами	34
1.5. Выводы из литературного обзора	38
2. Химическая часть	39
2.1. Синтез мономеров для полиимидов	39
2.1.1. Разработка метода синтеза мономеров А2-типа для полиимидов регулярной структуры.	39
2.1.2. Синтез мономеров АВ-типа реакцией азосочетания хлорида 3,4- дицианобензолдиазония с азокомпонентами различного строения	45
2.2. Синтез модификаторов полимерных материалов	51
2.2.1. Синтез хиноксалин-6,7-дикарбонитрила	51
2.2.2. Разработка метода синтеза фталонитрилов-азохромофоров	53
2.3. Практическое использование синтезированных соединений.	64
3. Экспериментальная часть	69
3.1. Исходные вещества	69
3.2. Методики синтеза промежуточных и целевых продуктов	71
3.3. Строение и чистота синтезированных соединений	75
3.3.1. Хроматография	75
3.3.2. Потенциометрическое титрование	76
3.3.3. Спектроскопия	76
3.3.4. Рентгеноструктурный анализ	76
3.3.5. Температура плавления	77

3.4. Идентификация синтезированных соединений.....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85
ЛИТЕРАТУРА	87
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	97
Приложение 1. Акты испытаний синтезированных соединений	97
Приложение 2. Акт испытаний фталонитрилов-азохромофоров.....	108
Приложение 3. ЯМР- и ИК-спектры некоторых синтезированных соединений	112

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- 3(4)-АФФК – 4-(3(4)-аминофенокси)фталевая кислота;
- 4-НФН – 4-нитрофталонитрил;
- Ас – ацетил (АсОН - уксусная кислота, Ас₂О – уксусный ангидрид);
- N-МП – N-метилпирролидон;
- NOESY (Nuclear Overhauser effect spectroscopy) – двумерная ЯМР спектроскопия основанная на ядерном эффекте Оверхаузера;
- S_EAr – электрофильное ароматическое замещение;
- S_NAr – нуклеофильное ароматическое замещение;
- Py – пиридин;
- БЗФДА – диангидрид бензофенон- 3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты;
- БНФН – 4-бром-5-нитрофталонитрил;
- ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография;
- ДА – диангидрид;
- ДМА – диметилацетамид;
- ДМСО – диметилсульфоксид;
- ДМФА – диметилформамид;
- ДФДА – диангидрид 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты;
- ДФОДА – 4,4'-оксидифталевый диангидрид;
- ИК – инфракрасный;
- НЛО – нелинейно оптический;
- ПАК – полиамидокислота;
- ПИ – полиимид;
- ПМДА – пиромеллитовый диангидрид;
- ПМР – протонный магнитный резонанс;
- ПЭИ – полиэфиримид;
- РСА – рентгеноструктурный анализ;
- ТМА – тримелитовый ангидрид;
- ТГФ – тетрагидрофуран;
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы: В настоящее время актуальным направлением в области органической химии является поиск и разработка методов синтеза новых соединений для получения полимерных материалов с различным комплексом практически полезных свойств. Одним из наиболее перспективных путей получения такого рода соединений является использование замещенных *орто*-дикарбонитрилов в качестве исходных соединений, гидролиз которых позволяет получать мономеры для термопластичных полиэфиримидов различного строения. Введение линейных фталонитрилов-азохромофоров в полимерную цепь придает получаемым материалам нелинейные оптические свойства, делая их перспективными для использования в оптических удвоителях частоты, электрооптических модуляторах и переключателях, а также в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации, а модификация основной цепи сополифлуоренов звеньями хиноксалин-*орто*-дикарбонитрила усиливает электролюминесцентные свойства полимерных материалов. Поэтому разработка новых и усовершенствование известных методов синтеза замещенных фталонитрилов является важной задачей. Данная работа является продолжением научных исследований проводимых в Ярославском государственном техническом университете в рамках гос. контракта № 01201275359 (2012-2014 гг.) «Разработка методов синтеза ароматических, карбо- и гетероциклических полифункциональных органических соединений для получения композиционных материалов с использованием нанотехнологий» и была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №13-03-00915а).

Цель работы: Разработка на основе замещенных *орто*-дикарбонитрилов методов синтеза диангидридов – мономеров для сополиимидов регулярной структуры, мономеров АВ-типа для синтеза

полиимидов с азо-группой, дибромфенилсодержащих хиноксалинов для модификации основной цепи сополифлуоренов и фталонитрилов-азохромофоров – модификаторов для полимеров с нелинейными оптическими свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо:

- 1) Разработать метод синтеза диангидридов тетракарбоновых кислот на основе аминифенокситалевых кислот и коммерчески доступных диангидридов различного строения.
- 2) Разработать метод синтеза 4-аминоарилазофталевых кислот – мономеров АВ-типа для получения полиимидов и сополиимидов с азо-группой.
- 3) Усовершенствовать известный способ получения 2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалинов
- 4) Разработать метод синтеза 4-(9-*R*-карбазол-3-ил-азо)фталонитрилов из 4-аминофталонитрила и соответствующих производных 9*H*-карбазола с использованием реакций диазотирования и азосочетания.
- 5) Изучить строение и свойства полученных соединений, а также оценить перспективы их практического использования.

Научная новизна: Впервые на основе 4-(3(4)-аминофенокси)фталевых кислот и коммерчески доступных диангидридов разработан одnoreакторный метод синтеза диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот – мономеров А2-типа для получения сополиэфиримидов регулярной структуры.

На основе 4-аминофталонитрила и 3-, 4-ацетамидофенолов разработан метод синтеза новых мономеров АВ-типа, перспективных для получения полиимидов содержащих азогруппу.

Впервые разработан метод синтеза 4-(9-*R*-карбазол-3-ил-азо)фталонитрилов с использованием реакции электрофильного

ароматического замещения (S_EAr) атома водорода в карбазолах, протекающей при азосочетании дицианобензолдiazоний катиона с гетероциклическим субстратом в среде смешанного водно-органического растворителя.

В ходе исследований было синтезировано и доказано строение с помощью комплекса современных методов (ЯМР 1H , ^{13}C , NOESY, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии, РСА, ВЭЖХ) 18 соединений, ранее не описанных в литературе.

Практическая значимость работы: На базе синтезированных 4-(3-, 4-аминофенокси)фталевых кислот и коммерчески доступных диангидридов разработан метод синтеза не описанных в литературе диангидридов бис-имидафенокситетракарбоновых кислот – мономеров для получения регулярных сополиимидов.

На основе реакции диазотирования предложены способы получения новых азосодержащих *орто*-дикарбонитрилов – хромофоров для НЛО-полимеров и мономеров для полиимидов. Разработаны методы синтеза не описанных ранее 4-арилазофталонитрилов и 4-арилазофталевых кислот.

Усовершенствован известный способ 2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалинов – модификаторов основной цепи сополифлуоренов, обладающих электролюминесценцией.

Совместные исследования и испытания полученных соединений, проведенные с рядом специализированных институтов (ИСПМ РАН им. Ениколопова, ИВС РАН), позволили определить круг производных, наиболее перспективных для применения в оптической технике, полимерной химии и микроэлектронике.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Метод синтеза диангидридов бис-имидафенокситетракарбоновых кислот на основе 4-(3(4)-аминофенокси)фталевых кислот.

- 2) Метод синтеза 4-арилазофталевых кислот содержащих первичную аминогруппу.
- 3) Усовершенствованный способ получения 2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин-6,7-дикарбонитрила.
- 4) Метод синтеза 4-арилазофталонитрилов, содержащих гидроксильную группу.
- 5) Доказательство структуры полученных соединений.

Апробация работы:

Результаты работы доложены на III С.-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах», г. С.-Петербург (2007); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия «Polymer 2008», г. Ярославль (2008); Всероссийской научно-практической конференции «Принципы зеленой химии и органический синтез», г. Ярославль (2009); XVI Международной научно-практической конференции «Технологическое образование как фактор инновационного развития страны», г. Ярославль (2010); II Международной конференции «Новые направления в химии гетероциклических соединений», г. Кисловодск (2011); Зем Международном симпозиуме “Molecular Photonics”, п. Репино (г. С.-Петербург) (2012); VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», г. С.-Петербург, (2012); III Международной молодежной научно-практической конференции «Коршуновские чтения», г. Тольятти (2012); XI международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ-2013», г. Ярославль (2013); VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимер-2014», г. Москва (2014).

Публикации. По теме работы опубликовано 20 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, получены 3 патента РФ.

Личный вклад автора состоит в постановке целей и теоретическом обосновании работы, планировании и проведении экспериментов, синтезов исходных и целевых продуктов, обсуждении и интерпретации результатов.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, химической и экспериментальной частей, выводов, списка использованной литературы. Работа изложена на 114 страницах, включает 8 таблиц, 7 рисунков. Список литературы включает 98 источников. Документы, подтверждающие практическую ценность разработок, приведены в приложении.

1. Литературный обзор

1.1. Имиды и полиими́ды. Методы синтеза и некоторые свойства.

1.1.1. Методы получения полиими́дов

Существуют различные способы получения полиими́дов (ПИ): взаимодействием диангидридов или диэфиров тетракарбоновых кислот с диаминами, взаимодействием диизоцианатов с диангидридами тетракарбоновых кислот и др., однако наибольшее распространение получили методы синтеза ПИ из диаминов и диангидридов в двух исполнениях – двустадийный и одностадийный высокотемпературный методы [1-4].

В двустадийном методе первая стадия представляет собой бимолекулярную реакцию ацилирования амина, которая протекает в апротонном растворителе с образованием соответствующих полиамидокислот (ПАК). Образующуюся ПАК вводят в реакцию имидизации (циклодегидротации) с образованием целевого ПИ.

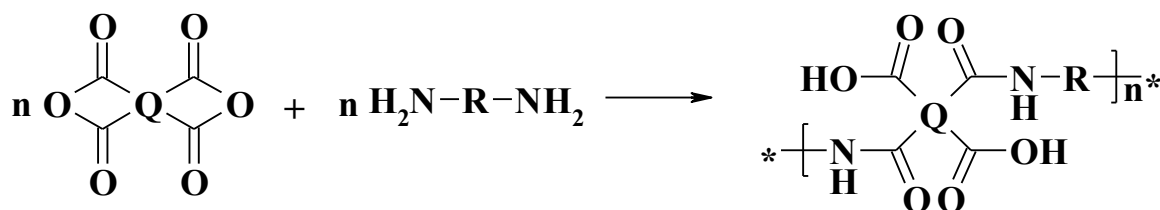


Схема 1

Высокой скорости первой стадии можно достичь, используя апротонные полярные растворители, такие как *N*-метилпирролидон, диметилацетамид и т.д. В этом случае реакцию можно проводить при комнатной температуре. При этом необходимо понимать, что данная реакция имеет равновесный характер, а константа равновесия зависит от природы растворителя [5-6]. В синтезе полиими́дов обычно используются амидные растворители, в которых константа равновесия реакции достигает 10⁵ л/моль.

Циклодегидротация ПАК может осуществляться термическим способом и действием химическими реагентами [7]. В случае термической

имилизации реакционная масса ступенчато нагревается до температуры 250-350 °С в зависимости от термической стабильности ПАК и ПИ. В случае химической циклодегидратации, как правило, используют циклизующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и пиридина или третичных аминов [8-10].

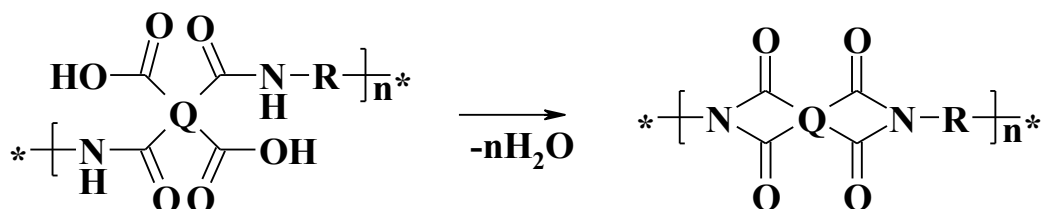


Схема 2

Существенным недостатком термической имилизации в твердой фазе является уменьшение молекулярной массы полимера, что отрицательно сказывается на механических свойствах материала [7]. Причиной этого является обратимый распад ПАК и сильная зависимость константы равновесия от температуры [5, 11-12]. Во избежание этого негативного эффекта применяют более мягкий метод имилизации – химический.

Одностадийный способ получения ПИ заключается в циклополиконденсации тетракарбоновых кислот и диаминов в нитробензоле или в расплаве бензойной кислоты. В этом случае активный диангидрид образуется *in situ* дегидратацией фрагмента фталевой кислоты, с последующим образованием конечного ПИ [13-14].

При получении ПИ из изоцианатов и диангидридов тетракарбоновых кислот реакцию проводят при нагревании в среде неполярных растворителей или при низких температурах в среде полярных растворителей, с использованием протонных соединений (вода, спирты, амины) в качестве катализаторов [15-20].

Также в настоящее время набирает популярность использование ионных жидкостей в качестве реакционной среды при проведении реакции полициклизации [21].

Полиимиды имеют обширный круг практически полезных свойств, что обуславливает их широкое применение в науке и промышленности в качестве инженерных пластиков, матрицы для наполнителей хроматографических колонок, адгезионных материалов, мембран, а также в микроэлектронике [35, 36].

1.1.2. Синтез низкомолекулярных имидов

Конденсация ароматических поликарбоновых кислот или их ангидридов с производными аренаминов приводит к получению многоядерных соединений с имидными циклами (схема 3) [22-25, 28].

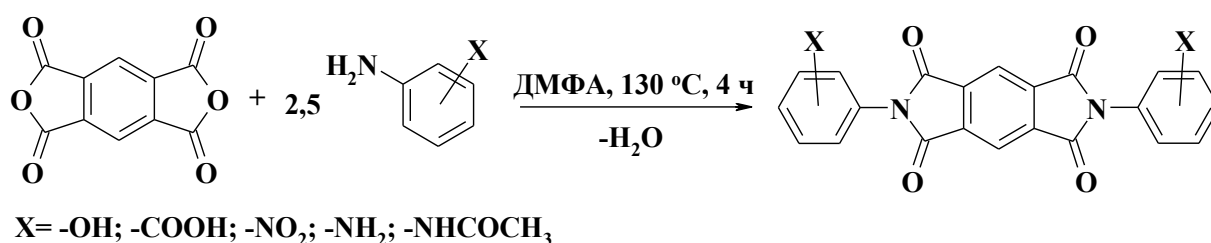


Схема 3

По аналогичной схеме также могут быть получены имиды на основе диангидридов бензофенонтетракарбоновой кислоты (БЗФДА) и ангидрида тримеллитовой кислоты (ТМА). При этом в зависимости от строения ангидрида и амина выходы целевых продуктов могут варьироваться в диапазоне от 40 до 80 %, причем большие выходы были получены в случае использования нитро-замещенных анилинов, а наименьшие для гидрокси-производных. Авторы статьи [25] связывают это с двумя факторами: во-первых, с электронными эффектами заместителей присутствующих в структуре исходных соединений и оказывающих влияние на протекание реакции, а во-вторых, с растворимостью продуктов реакции в выбранных условиях.

Другим путем синтеза *N*-замещенных имидов является реакция незамещенных имидов с первичными аминами (схема 4). При проведении синтеза при комнатной температуре в безводных органических растворителях, таких как диоксан, спирт, ДМФА, ацетон, реакция аминолитизации не протекает. Обработка суспензий имидов раствором алифатического или

жирноароматического амина в воде или смеси органического растворителя с водой (1:1) приводит к быстрому взаимодействию исходных компонентов. Ароматические амины в этих условиях с имидами не реагируют. Выход продуктов реакции аминолита может достигать 90%. Еще около 10 % исходных имидов подвергаются гидролизу до амидокислот или продуктов реакции [28].

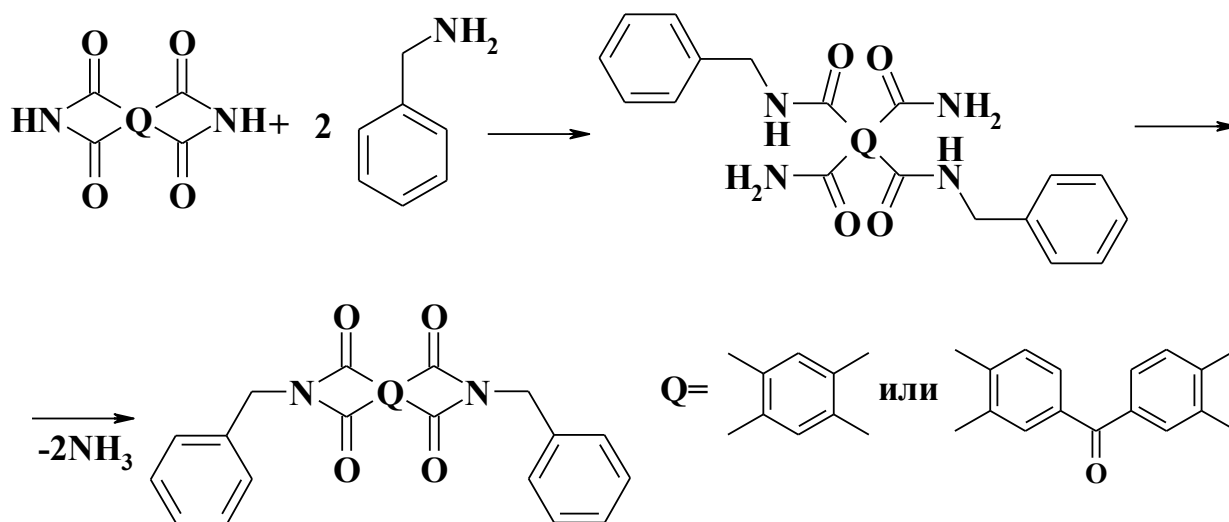


Схема 4

Было показано, что образующиеся в результате реакции аминолита N,N' -дизамещенные амиды устойчивы в безводной среде и при нагревании до температуры в 100-150 °С. Нагревание их до температур больше 150 °С или обработка водой, приводит к замыканию имидного цикла с отщеплением аммиака. Преимущество термического способа циклизации в этом случае заключается в отсутствии побочных реакций гидролиза, которые могут протекать в водных растворах [28].

Для синтеза регулярных полиамидоимидов может быть использована конденсация ароматических аминокислот с ТМА или ангидридом 3,4,4'-бензофенонтрикарбоновой кислоты (схема 5). В случае если проводить реакцию при кипячении в ДМФА, то возможно получить имид с выходом до 70 %, без выделения промежуточной аминокислоты [29, 30]. Дальнейшая обработка имидокислоты позволяет получить высоко реакционноспособный дихлорангидрид.

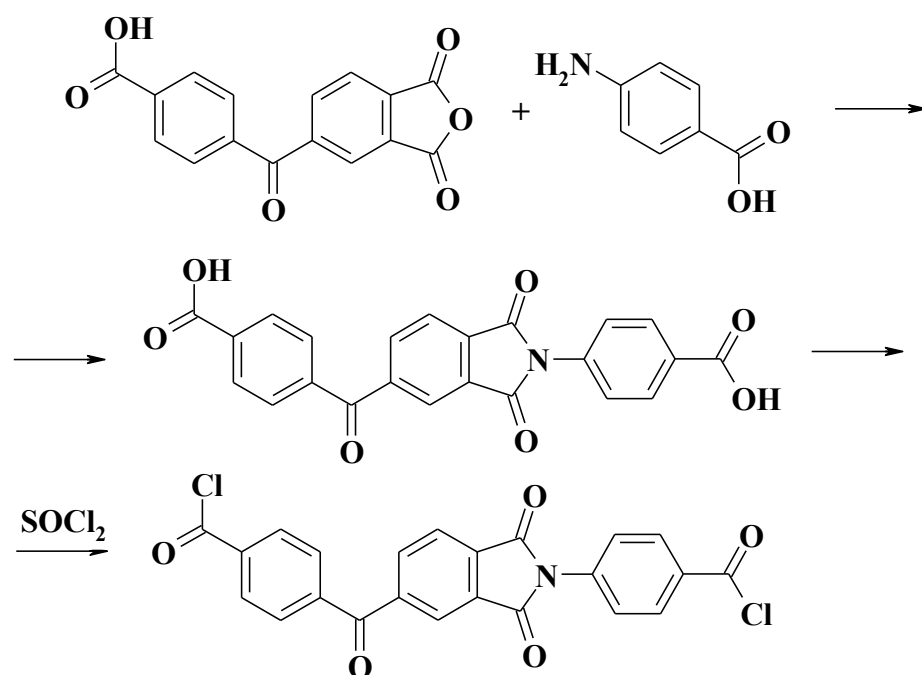


Схема 5

Комплексообразование с участием полярных апротонных растворителей играет существенную роль на всех стадиях синтеза имидов и полиимидов. Так, исходные соединения, особенно диангидриды, образуют достаточно стабильные комплексы с ДМФА и другими растворителями амидного ряда [31-33]. Реакционная способность этих комплексов при ацилировании ароматических аминов ниже, чем исходных диангидридов.

При нагревании комплексов пиромеллитдианиловой кислоты с различными амидными растворителями (ДМФА, ДМА, N-МП), последовательно наблюдается выделение растворителя, циклодегидротация и частичный распад комплексообразующего соединения с выделением анилина [33].

Симметричные оптически активные диимиды – мономеры для синтеза регулярных полиимидов могут быть получены взаимодействием ПМДА с L-лейцином в среде $\text{Ru}:\text{AcOH}$ (об. 2:3). Процесс протекает в 2 стадии без выделения промежуточного продукта. Первая стадия протекает при перемешивании реагентов при комнатной температуре, а вторая при кипячении в течение 2х часов (схема 6). Последующие превращения позволяли получить оптически активный симметричный

диимиддиизоцианат, введение которого в реакцию с диангидами позволяет получать оптически активные полиимиды [34].

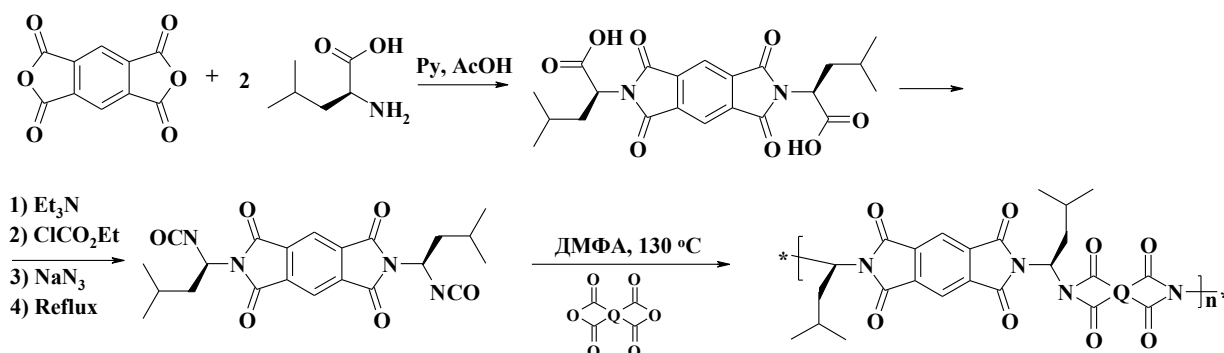


Схема 6

Природа концевых групп *N*-ариленимидов определяет возможности использования этих соединений в синтезе полимеров с учетом свойств, вносимых имидным мостиком, среди которых наибольшее значение имеет термическая стойкость и регулярность структуры [25-27].

1.2. Методы синтеза и некоторые свойства диазосоединений

1.2.1. Закономерности взаимодействия азотистой кислоты с аминами

Взаимодействие аминов с азотистой кислотой во многом зависит от строения аминов – первичные, вторичные и третичные амины по-разному вступают в реакцию. Кроме того результат взаимодействия зависит от строения связанных с аминогруппой органических радикалов [37].

Электрофильная реакционная способность азотистой кислоты невысока ввиду дефицита электронной плотности на атоме азота, поэтому реакции с аминами, как правило, проводят в присутствии сильных минеральных кислот (например, соляной).

Однозначно механизм превращений до сих пор не доказан, есть предположение, что протонирование атома кислорода гидроксильной группы приводит к отщеплению воды и генерированию нитрозоний-катиона, который далее взаимодействует с атомом кислорода гидроксильной группы второй молекулы азотистой кислоты. После регенерации протона образуется оксид азота [37]:

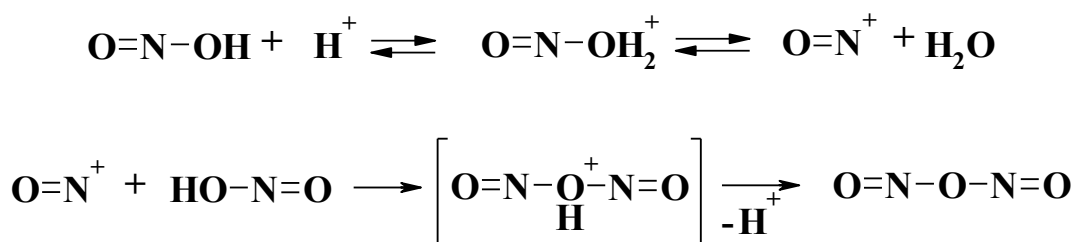


Схема 7

В оксиде азота, по сравнению азотистой кислотой, дефицит электронной плотности на атомах азота больше. Полагают, что именно N_2O_3 взаимодействует с аминами, так как было показано, что на 1 моль амина требуется 2 моль азотистой кислоты [37].

Амины могут вступать в реакцию с азотистой кислотой (а точнее с оксидом азота), только при наличии у атома азота аминогруппы неподеленной пары электронов, а также атома водорода. Оксид азота N_2O_3 выступает в этой реакции как бифункциональный реагент, который электрофильно атакует атом азота и образует с ним ковалентную связь и принимает протон, отщепляющийся от аминогруппы в результате реакции.

Предполагается, что при взаимодействии первичных и вторичных аминов с оксидом азота (III) реакция протекает через шестичленное переходное состояние:

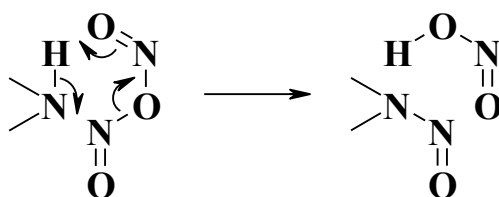


Схема 8

На этой стадии реакция первичных и вторичных аминов с азотистой кислотой происходит одинаково. Образовавшееся соединение может подвергаться гидролизу с образованием исходного амина и молекулы азотистой кислоты. В случае вторичных аминов устанавливается равновесие, и реакция на этом останавливается.

Ввиду наличия второго атома водорода у аминогруппы в случае первичных аминов, для них возможны дальнейшие таутомерные

превращения (схема 9). При этом происходит миграция протона, активированная электроноакцепторным влиянием нитрозогруппой, от атома азота к атому кислорода, т.е. к месту с наибольшей электронной плотностью. В присутствии сильной минеральной кислоты образовавшиеся диазогидраты могут протонироваться по атому кислорода, образуя при дегидратации нитрены, которые являются резонансной структурой диазоний-катионов:

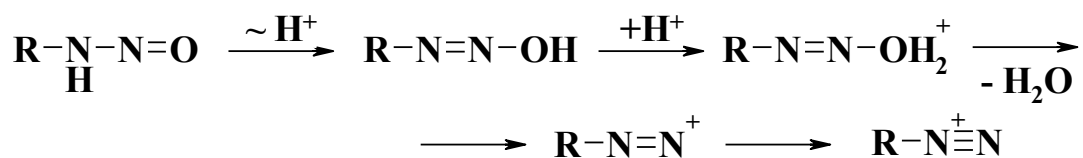


Схема 9

При проведении реакции в концентрированном растворе азотистой кислоты образование переходного состояния является лимитирующей стадией, а в случае с разбавленным раствором кислоты – образование N_2O_3 [38].

До стадии образования диазоний-катионов механизмы взаимодействия алифатического и ароматического аминов с оксидом азота N_2O_3 совпадают. Далее превращения алифатического и ароматического диазоний-катионов идут по-разному [39].

Электронодонорная алкильная группа стимулирует распад алифатического диазоний-катиона с выделением высокостабильной молекулы азота и образованием карбокатиона, например:

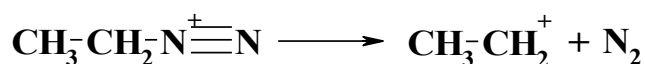


Схема 10

В отличие от солей алкилдиазония, соли арендиазония достаточно устойчивы. Большая устойчивость солей арендиазония обусловлена наличием у фенильной группы отрицательного индукционного и положительного мезомерного эффектов.

Разложение солей диазония можно охарактеризовать как необратимую гетеролитическую диссоциацию связи C-N, при этом пара электронов

переходит к атому азота, следовательно, увеличение электроноакцепторных свойств арильного фрагмента должно повышать устойчивость соединения за счет отрицательного индукционного эффекта ($-I$ -эффект). Было установлено, что соли арендиазония разлагаются существенно медленнее, если в их структуре присутствуют сильные электроноакцепторные заместители [37].

В тоже время наличие в структуре ароматической соли диазония электронодонорных заместителей не всегда приводит к снижению устойчивости соли диазония. Так положительный мезомерный эффект ($+M$ -эффект) фенила, который обусловлен смещением электронной плотности π -электронного облака бензольного кольца в сторону электроноакцепторной группы N_2^+ , приводит к повышению кратности связи $C-N$, что повышает энергетический барьер гетеролитической диссоциации. Таким образом, наличие в o - и n -положениях ароматического ядра заместителей обладающих $+M$ -эффектом и $+I$ -эффектом, как правило, приводит к повышению прочности связи бензольного кольца с диазогруппой, и как следствие, к повышению устойчивости соответствующего диазоний катиона [37].

Результирующим влиянием этих эффектов является увеличение вклада резонансных структур с повышенной кратностью связи $C-N$ (схема 11).



Схема 11

Закономерно, что при введении в молекулу соли бензолдиазония донорных заместителей в m -положение к диазогруппе происходит резкое снижение ее устойчивости. В случае m -замещенных катионов бензолдиазония, в отличие от o - и n -замещенных, снижается энергетический барьер электролитической диссоциации за счет, во-первых, повышения электронной плотности в бензольном кольце, а во-вторых, ввиду отсутствия вклада хиноидных резонансных структур с повышенной кратностью связи $C-N$. Эти два фактора благоприятствуют отрыву молекулы азота, т.е.

снижается устойчивости солей диазония с электронодонорными заместителями в *м*-положении.

Немалую роль в устойчивости солей диазония играет также структура и химическая природа аниона, связанного с катионом диазония. [41]. Наиболее устойчивы соли диазония, образованные с участием анионов сильных кислот, таких как BF_4^- , FeCl_4^- . Нуклеофильная реакционная способность таких анионов крайне мала, в отличие от анионов слабых кислот. Например, невозможно выделить соль бензолдиазония, в качестве противоиона в которой был бы цианид-анион, т.к., обладая высокой нуклеофильностью, он атакует диазогруппу с образованием новой ковалентной связи C-N (схема 12).

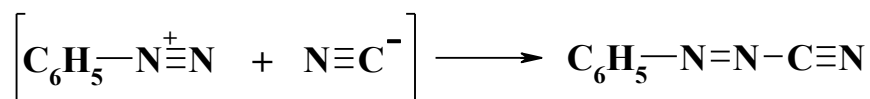


Схема 12

1.2.2. Ароматические диазосоединения и способы их получения

Как уже было отмечено выше, образование шестичленного переходного состояния является лимитирующей стадией в реакции ароматических аминов с азотистой кислотой. Легкость образования шестичленного переходного цикла зависит от основности и нуклеофильной реакционной способности аминогруппы, что в свою очередь определяется природой заместителей в ароматическом кольце [42].

Заместители, у которых $-I$ -эффект ниже, чем $+M$ -эффект, (например Me_2N , MeO и др.), значительно повышают реакционную способность азота аминогруппы за счет его неподеленной пары электронов и, как следствие, благоприятно влияют на протекание реакции диазотирования. В таком случае процесс проводят с использованием мягких диазотирующих агентов [42].

При наличии в структуре ароматического амина заместителей, имеющих $-M$ - и $-I$ -эффекты (NO_2 , CN), происходит снижение реакционной способности аминогруппы. Так, *м*-нитроанилинза счет влияния только $-I$ -

эффекта 90 раз слабее как основание по сравнению с анилином, а наличие *-M*- и *-I*-эффектов у *n*-нитроанилина, обуславливает еще меньшую его активность (в 35 раз слабее *m*-нитроанилина). Динитроанилины обладают настолько низкой реакционной способностью, что вообще не вступают в реакцию с азотистой кислотой, и в этом случае для получения диазосоединений требуются более сильные нитрозирующие агенты, способные генерировать нитрозоний-катион.

По своей силе нитрозирующие агенты, которые, как правило, используются в реакции диазотирования, располагаются в ряд:

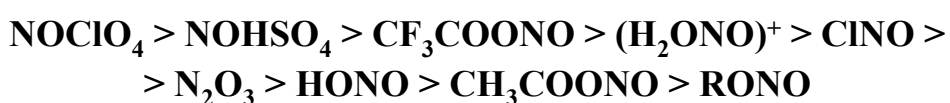


Схема 13

Электрофильная сила приведенных соединений зависит от величины положительного заряда, присутствующего в нитрозогруппе на атоме азота. Часто для нитрозирования слабоосновных аминов используют нитрозилсерную кислоту в нитрометане [42].

Для получения из первичных ароматических аминов солей диазония существуют четыре классических метода, которые выбираются в зависимости от химических особенностей заместителей в ароматическом ядре [37].

При использовании «прямого» метода диазотируемый амин растворяют в избытке минеральной кислоты и при охлаждении до 0 °С к нему приливают раствор нитрита натрия. Данный метод пригоден для диазотирования таких аминов как анилин, толуидин, моногалогенанилин, нитроанилин, т.к. соли этих соединений растворимы в воде.

Если реакцию проводить при большом недостатке минеральной кислоты, то возможно протекание реакции между образующейся солью диазония с еще непрореагировавшим амином с образованием соответствующего триазена, осадок которого может быть разрушен добавлением кислоты (схема 14)

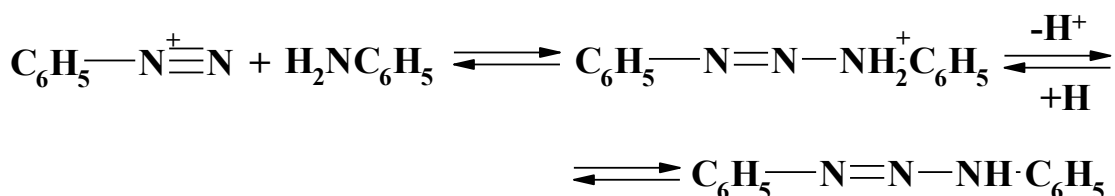


Схема 14

Нагревание триазенов с солями аминов приводит к получению соответствующих аминоазобензолов. Реакция обычно проводится в среде анилина с использованием анилиний хлорида в качестве катализатора. Предполагают, что при нагревании соли амина происходит ее разложение с выделением хлороводорода, который протонирует триазен. Протонированный триазен затем может распадаться на катион бензолдиазония и соответствующий амин, который вступает в реакцию азосочетания (схема 15).

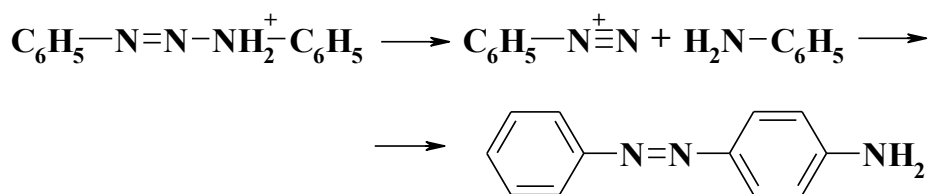


Схема 15

Данная реакция (в отличие от бензидиновой перегруппировки) протекает межмолекулярно, поэтому, когда ее проводят в среде *m*-толуидина, наряду с *n*-аминоазобензолом наблюдается образование некоторого количества бензолазотолуидина (схема 16).

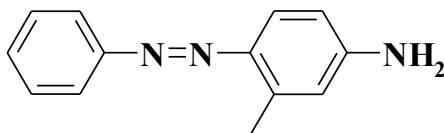


Схема 16

При «обратном» методе щелочной раствор диазотируемого амина и нитрита натрия постепенно прибавляют в охлажденные большой избыток минеральной кислоты. Данный метод, как правило, используется для плохо растворимых в воде аминов, которые, однако, могут растворяться в щелочном растворе (схема 17).

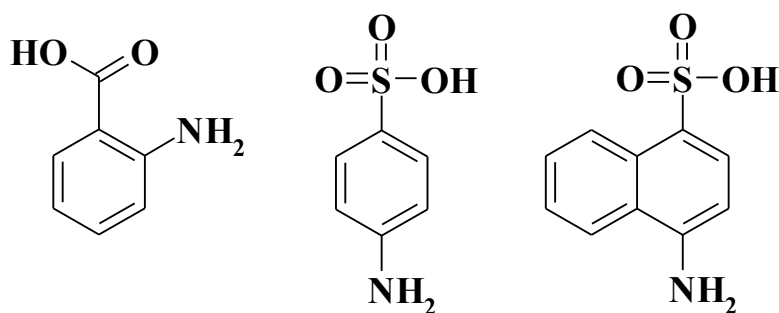


Схема 17

При диазотировании аминов с двумя и более электроноакцепторными заместителями, когда основность аминогруппы сильно понижена, реакцию проводят, растворяя амин в смеси концентрированных фосфорной и серной кислот с последующим прибавлением полученного раствора к нитрозилсерной кислоте. Также, при диазотировании слабоосновных аминов, можно к раствору амина в ледяной уксусной кислоте прибавлять раствор нитрозилсерной кислоты в серной кислоте.

Для высокоактивных аминов, или в случае если амин не устойчив к действию минеральных кислот, его диазотирование проводят действием мягких нитрозирующих агентов (например, алкилнитрит) на водный раствор или суспензию амина. Также возможно использование раствора амина в органическом или смешанном растворителе.

1.2.3. Способы получения многоядерных ароматических азосоединений

Одной из реакций диазосоединений, при которой не происходит разрыва связи C-N, является реакция азосочетания. Соли диазония являются электрофильными реагентами и поэтому способны вступать во взаимодействие с субстратами, обладающими достаточно высокой нуклеофильностью, например ароматические амины и фенолы, анионы алифатических СН-кислот, алкены и др. [43].

Т.к. диазоний-катионы являются сравнительно слабыми электрофилами из-за участия π -электронов бензольного ядра (+M—эффект фенильной группы) в перераспределении положительного заряда. При этом в *o*- и *n*-положениях к диазогруппе создается существенный дефицит электронной плотности. Воздействие, которое диазогруппа оказывает на

бензольное кольцо, превосходит воздействие нитрогруппы и соизмеримо с группой Me_3N^+ . Как следствие, в соли *n*-хлорбензолдiazония, как и в полинитрохлорбензолах, возможно замещение атома галогена нуклеофильными реагентами по механизму $\text{S}_\text{N}\text{Ar}$ [44] (схема 18).



Схема 18

Методом ИК-спектроскопии было доказано, что при нуклеофильном замещении галогена реакция протекает через стадию образования тетракоординированного интермедиата (анионного σ -комплекса) со значительным вкладом хиноидной структуры (схема 19)



Схема 19

Достаточно распространены реакции азосочетания солей арендiazония с различными высокоосновными ароматическими субстратами, такими как *N*-диалкиланилины, в которых соль diaзония выступает в качестве электрофильного реагента (схема 20).

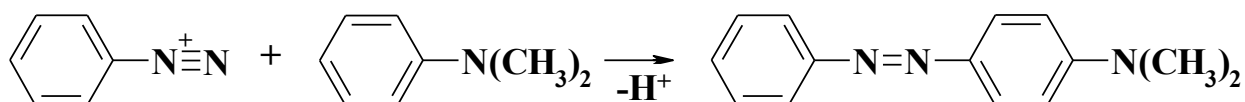


Схема 20

Было показано, что введение в ароматическое ядро соли бензолдiazония электроноакцепторных заместителей, особенно в *o*- и *n*-положения, значительно ускоряет скорость взаимодействия. В тоже время, введение электронодонорных групп приводит к снижению скорости реакции, что подтверждает имеющиеся представления о механизме данной реакции [37, 44].

В качестве азокомпоненты в реакции азосочетания обычно используются ароматические соединения, содержащие сильные

электронодонорные группы, такие как Me_2N . Реакция с фенолами легко протекает в слабощелочной среде, т.е. в условиях благоприятствующих образованию феноксид-ионов. Среди алкил-замещенных бензолов только 1,3,5-триметилбензол (мезитилен) способен реагировать с диазосоединениями, при этом соль диазония должна обладать высокой электрофильностью.

Как было сказано выше, электрофильная реакционная способность диазокомпонент зависит от наличия в ароматическом ядре электроноакцепторных заместителей. В ряду бензол диазоний, *n*-нитробензолдидзоний, 2,4-динитробензолдизоний, 2,4,6-тринитробензолдизоний реакционная способность возрастает, и таким образом расширяется круг ароматических субстратов (в т.ч. слабоосновных), с которыми диазокомпоненты могут вступать в реакцию [45].

Таблица 1 – Реакционная способность азо- и диазокомпонентов

Диазокомпонента	Азокомпонента			
	1	2	3	4
Бензолдизоний	+	—	—	—
<i>n</i> -Нитробензолдизоний	+	+	—	—
2,4-Динитробензолдизоний	+	+	+	—
2,4,6-Тринитробензолдизоний	+	+	+	+

1 – 1,3,5-триметоксибензол (метилловый эфир флороглucinа)

2 – 1,3-диметоксибензол (метилловый эфир резорцина)

3 – метоксибензол (анизол)

4 – 1,3,5-триметилбензол (мезитилен)

Наличие реакции обозначено знаком +.

Тот факт, что диазоний-катион атакует азокомпоненту крайним, а не более положительно заряженным четырехвалентным атомом азота, объясняется наличием двух факторов. Во-первых, по индукции на крайний атом азота передается значительный дефицит электронной плотности, а одна из резонансных структур диазоний-катиона является форма с секстетом электронов на крайнем атоме азота (Схема 21) [44].

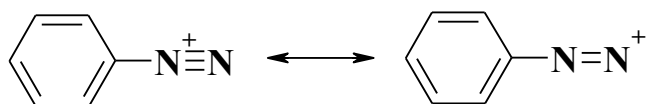


Схема 21

А, во-вторых, если предположить образование связи между четырехвалентным атомом азота и нуклеофильным субстратом, то продуктом такой реакции должна быть чрезвычайно невыгодная биполярная структура (схема 22).

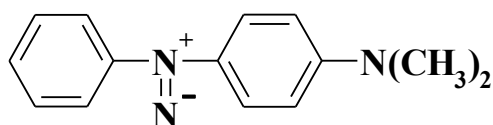


Схема 22

Также интересным представляется тот факт, что обычно диазоний-катион атакует *n*-, а не *o*-положение азокомпоненты [45, 46]. Это явление можно объяснить, отрицательным индукционным эффектом заместителей и их экранирующим действием.

Кроме того, σ -комплекс, образующийся при атаке диазокомпоненты на атом углерода в *n*-положении к электронодонорному заместителю, имеет плоскую хиноидную структуру (схема 23). При наличии в двух заместителей *o*-положениях к электронодонорной группе, образование хиноидного σ -комплекса затруднено. Это объясняет тот факт, что *N,N*,2,6-тетраметиланилин вступает в реакцию азосочетания с большим трудом.

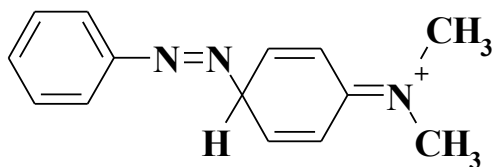


Схема 23

Изотопный эффект, наблюдаемый в большинстве случаев реакции азосочетания, свидетельствует о том, что вторая стадия реакции – стадия депротонирования – протекает со скоростью, соизмеримой со скоростью образования σ -комплекса, а значит, природа основания-акцептора протона существенно влияет на протекание процесса [46].

Значение pH среды, в которой проводят реакцию азосочетания, определяется типом азокомпоненты [45]. При азосочетании с аминами, оптимальное значение pH находится в области кислых значений, в то время как с фенолами сочетание легче идет при pH в области 9-10, так как при таких значениях pH равновесие реакции диссоциации сильно смещено в сторону образования более реакционноспособных феноксид-анионов. В тоже время, при более высоких значениях pH диазоний-катион склонен к взаимодействию с гидроксид-ионом с образованием диазотат-аниона, который неспособен вступать в реакцию азосочетания.

Высокая зависимость селективности реакции от pH среды позволяет задавать направление диазоний-катиона в различные положения относительно амино- и гидроксигрупп при сочетании с азокомпонентами, содержащим одновременно обе эти группы. Так, при сочетании катиона бензолдиазония с *n*-*N,N*-диметиламинофенолом при pH 6 реакция протекает в *o*-положение к аминогруппе, а при pH 10 – в *o*-положение к гидроксигруппе.

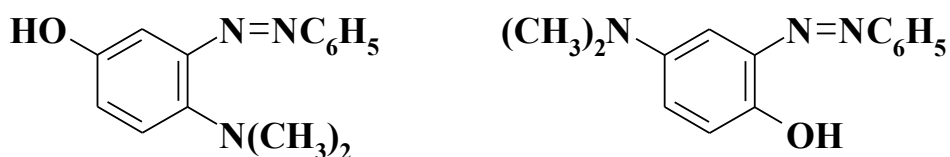


Схема 24

Существует также ряд других способов получения ароматических диазосоединений, минуя стадию диазотирования. К таким методам относятся окислительное и восстановительное азосочетание, например, так получают 1,2-бис(2,4,6-триметилфенил)диазона из 2,4,6-триметиланилина (схема 25) [55, 56].

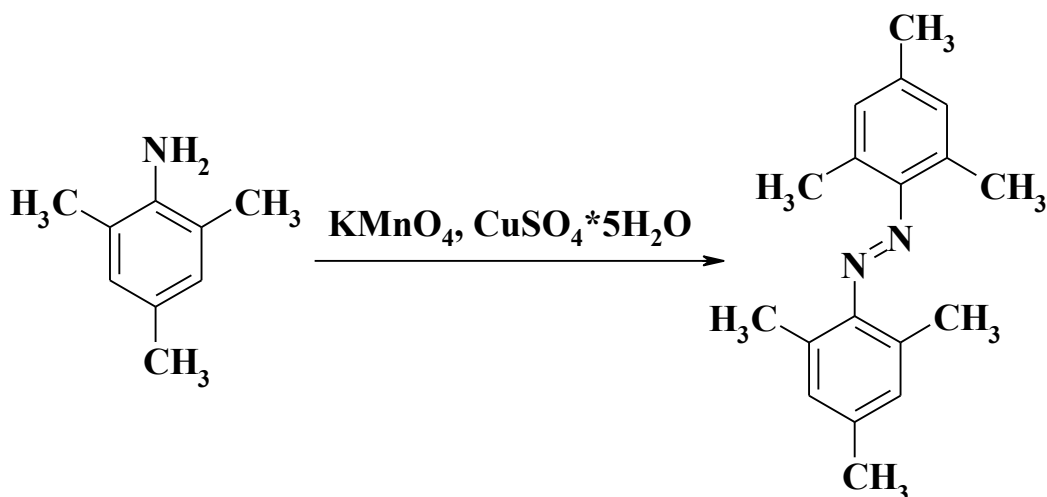


Схема 25

При изучении структуры различных *o*-замещенных диазосоединений, была показана возможность образования водородной связи между азотом диазогруппы и водородом заместителя находящегося во втором положении относительно диазогруппы (схема 26).

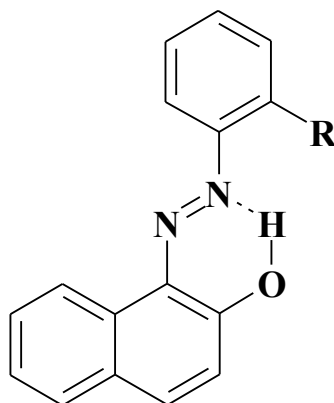


Схема 26

Так в ИК-спектре продуктов азосочетания 2-нафтола с различными диазокомпонентами не содержащими связей N-H, тем не менее, наблюдается характеристические сигналы NH⁺ группы в области 2700-2900 см⁻¹. Аналогичный эффект может также проявляться и в ЯМР спектрах [48].

Более того, в работах [49-52] было показано, что азопроизводные 2-нафтола находятся в равновесии между двумя таутомерными формами: 1-фенилазонафтален-2-ол и 1-фенилгидразоно-1H-нафтален-2-он (схема 27).

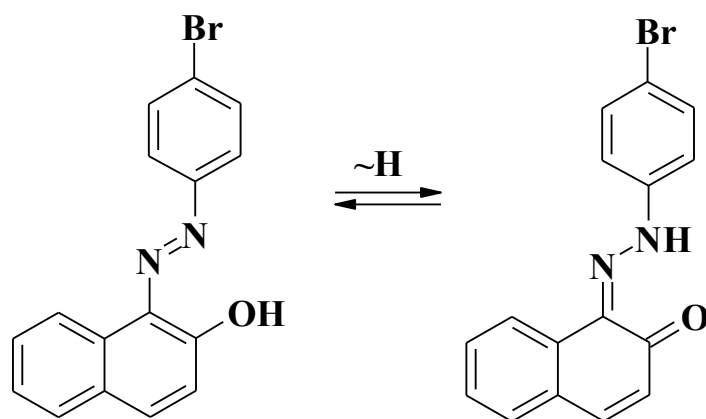


Схема 27

Равновесие в данном таутомерном превращении сильно смещено в сторону гидразона как в кристаллах, так и в растворе, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и сравнением хим. сдвигов в ЯМР ^{13}C -спектрах замещенного 2-нафталинола и его метилового эфира (схема 28) [53].

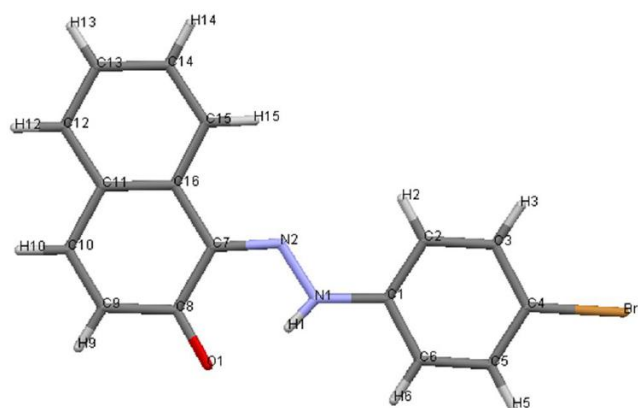
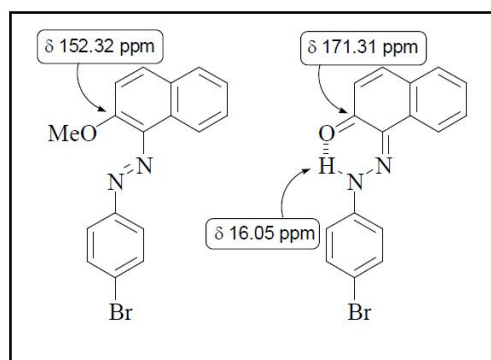


Схема 28

По своим химическим свойствам моноаминофталонитрилы близки к *m*-нитроанилину, так они не образуют солей с сильными минеральными кислотами в водной среде, но при этом вступают в реакцию диазотирования с водным раствором азотистой кислоты.

Вследствие сильного акцепторного влияния двух цианогрупп 3,4-дицианобензолдiazоний в водной среде не устойчив, так как способен вступать в реакцию нуклеофильного ароматического активированного замещения с молекулами воды в качестве нуклеофила. Использование сильноокислой среды позволяет подавить эту побочную реакцию из-за

снижения нуклеофильности молекул воды вследствие их протонирования [60].

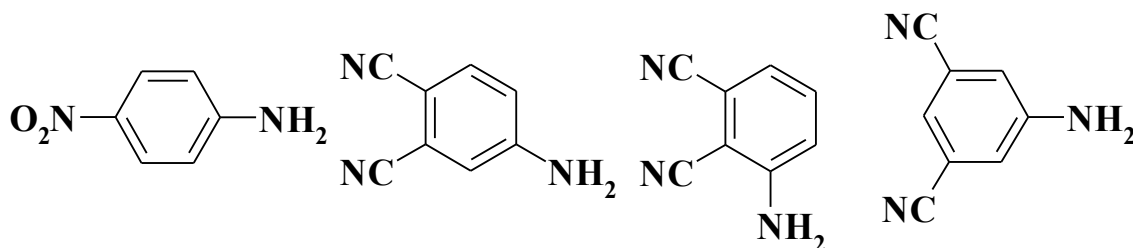


Схема 29

Изомерный 4-аминофталонитрилу 3-аминофталонитрил, несмотря на близость их структур, по химическим свойствам проявляет значительные отличия. Диазотирование 3-изомера в водной среде возможно только при очень высокой кислотности раствора. Кроме того, было замечено, что 2,3-дицианобензолдiazоний в водном растворе гидролизуетсa заметно быстрее 3,4-изомера, поэтому более предпочтительным методом получения 2,3-дицианобензолдiazония является диазотирование амина в растворе нитрозилсерной кислоты в концентрированной серной кислоте [61].

Среди трех возможных изомеров 5-аминоизофталонитрил является самым активным амином. В отличие от двух рассмотренных выше изомеров в 5-аминоизофталонитриле отсутствует прямое полярное сопряжение между амино- и двумя цианогруппами, так как они обе находятся в *м*-положении по отношению к аминогруппе. Замечено, что увеличение или уменьшение кислотности среды не оказывает значительного влияния на скорость гидролиза 3,5-дицианобензолдiazония. Это обстоятельство позволяет предположить, что в этом случае реакция протекает по мономолекулярному механизму отщепления-присоединения через образование арилкатиона (схема 30).

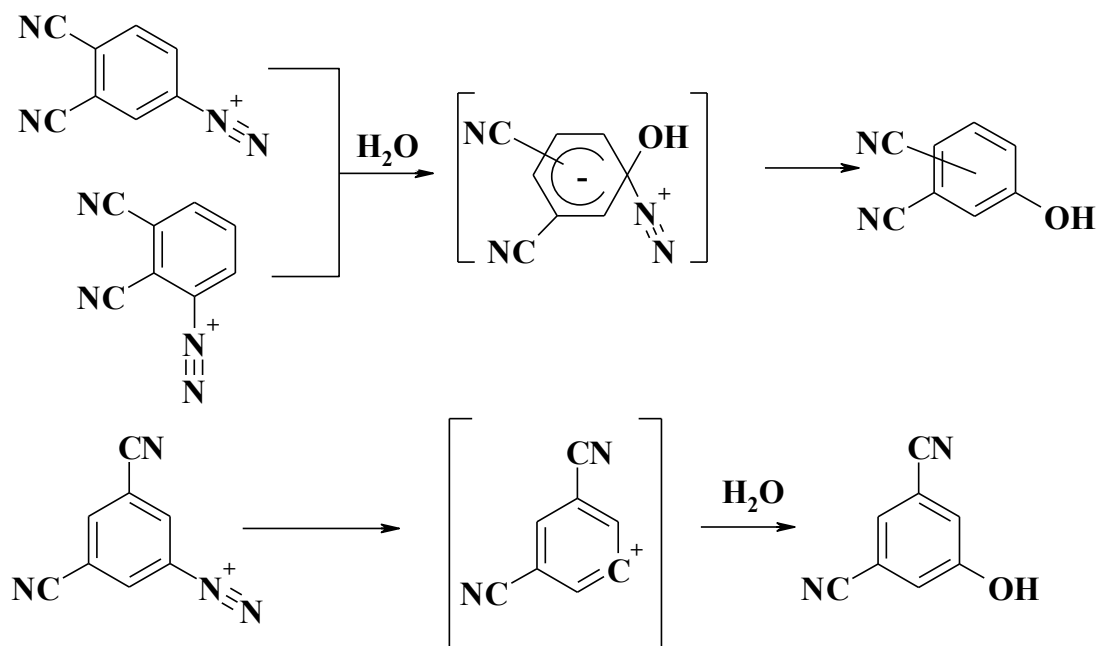


Схема 30

Однако указанное разделение механизмов реакций в определенной мере условное и не исключают возможности протекания реакций по двум механизмам одновременно [61].

1.3. Синтез хиноксалинов различного строения

В настоящее время существует достаточно большое количество различных методов синтеза хиноксалинов и их производных.

В литературе встречаются описание способов получения хиноксалина при комнатной температуре [75] в среде водного метанола без добавления кислот, щелочей или катализаторов:

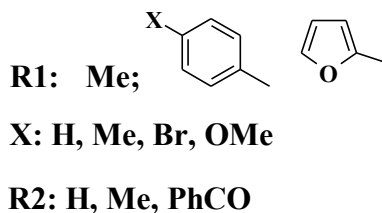
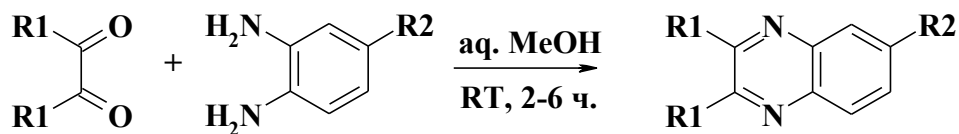


Схема 31

В тоже время большое распространение получили каталитические методы синтеза. В качестве катализаторов используются различные неорганические соединения, такие как сульфат магния гептагидрат [76], хлорид хрома (II) гексагидрат, бромид свинца (II), сульфат меди (II) пентагидрат [77], а также магнитный материал, выделенный из угольной золы [78] и другие соединения цинка, кобальта, никеля, марганца [79] и т.д. В работе [77] предлагается механизм каталитической конденсации *o*-фенилендиаминов с α -дикетонами:

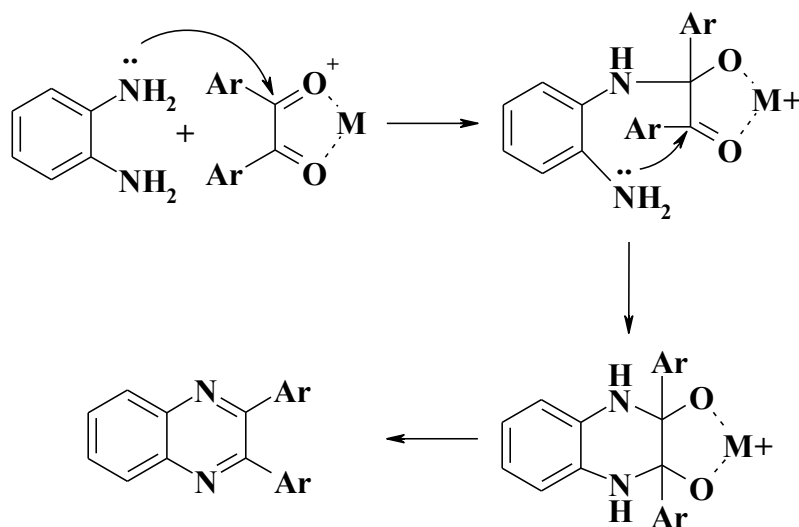


Схема 32

Все большее применение находят методы, использующие микроволновую активацию для синтеза хиноксалинов[81]. В работе[82] описаны методики синтеза (схема), а также приводится сравнение между тепловой и микроволновой активациями (таблица 11).

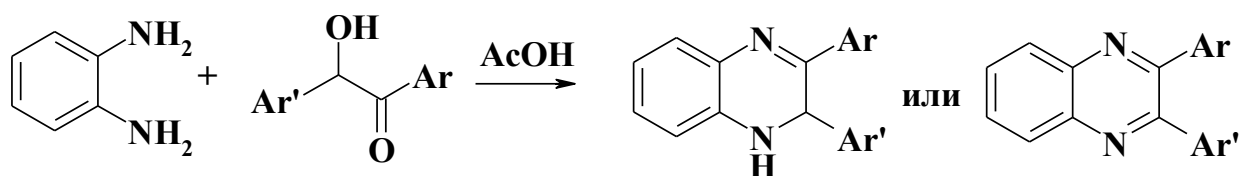


Схема 34

Таблица 2 – Выходы продуктов реакции получения производных хиноксалинов (схема 34) в зависимости от строения исходного субстрата и условий реакции.

Ar	Ar'	Выход, %			
		Тепловая активация ^а		Микроволновая активация ^б	
		Дигидро-хиноксалин	Хиноксалин	Дигидро-хиноксалин	Хиноксалин
Ph	Ph	-	96	-	98
<i>p</i> -MeOPh	<i>p</i> -MeOPh	-	88	97	-
<i>p</i> -MePh	<i>p</i> -MePh	-	91	96	-
<i>p</i> -Me ₂ NPh	<i>p</i> -ClPh	-	83	-	97
<i>p</i> -MeOPh	Ph	-	90	-	92
<i>p</i> -Me ₂ NPh	2,4-Cl ₂ Ph	85	-	92	-
<i>p</i> -Me ₂ NPh	Ph	92	-	96	-

^а – Условия реакции: кипячение в уксусной кислоте в течение 2 часов

^б – Условия реакции: микроволновое облучение (P=450 Вт) в уксусной кислоте в течение 3 минут

В работе [80] описано использование фенола в качестве катализатора при получении хиноксалинов различного строения в среде этанол: вода, а также приводится сравнение эффективности данного метода по сравнению с металлсодержащими катализаторами.

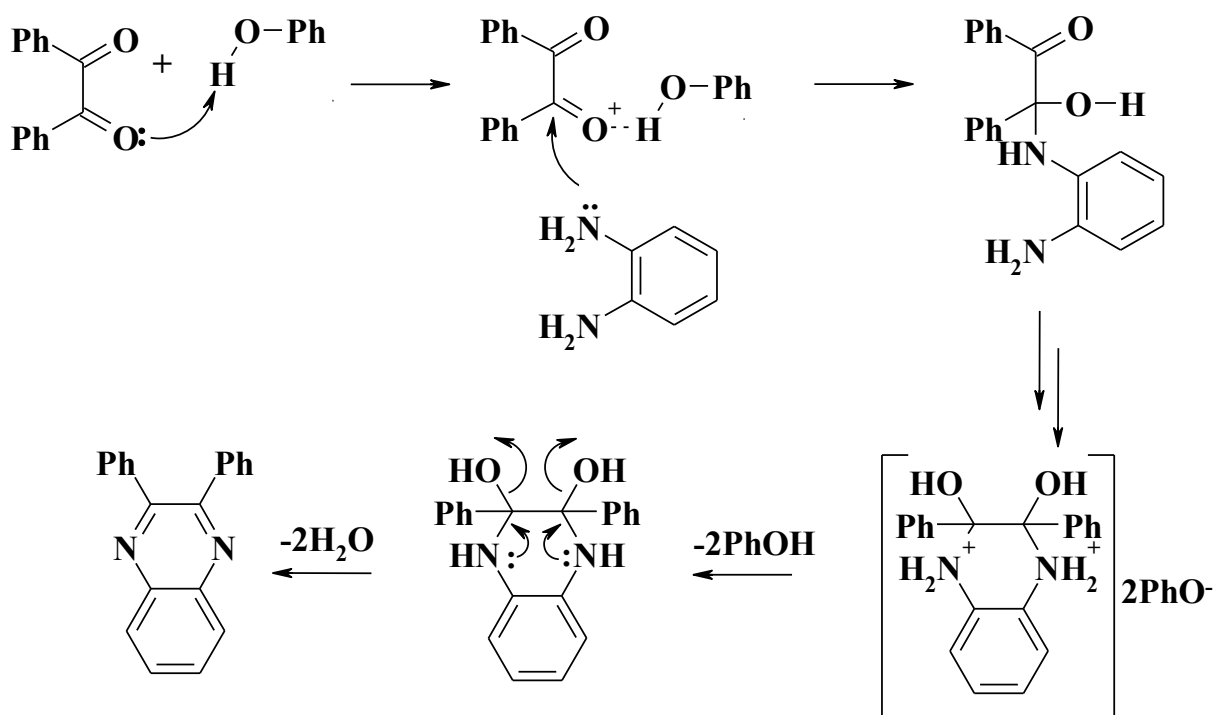


Схема 33

При нагревании в уксусной кислоте 4,5-диаминофталонитрила с различными α -дикетонам, может быть получен целый ряд хиноксалинов и бисхиноксалинов различного строения (схема 35) [62].

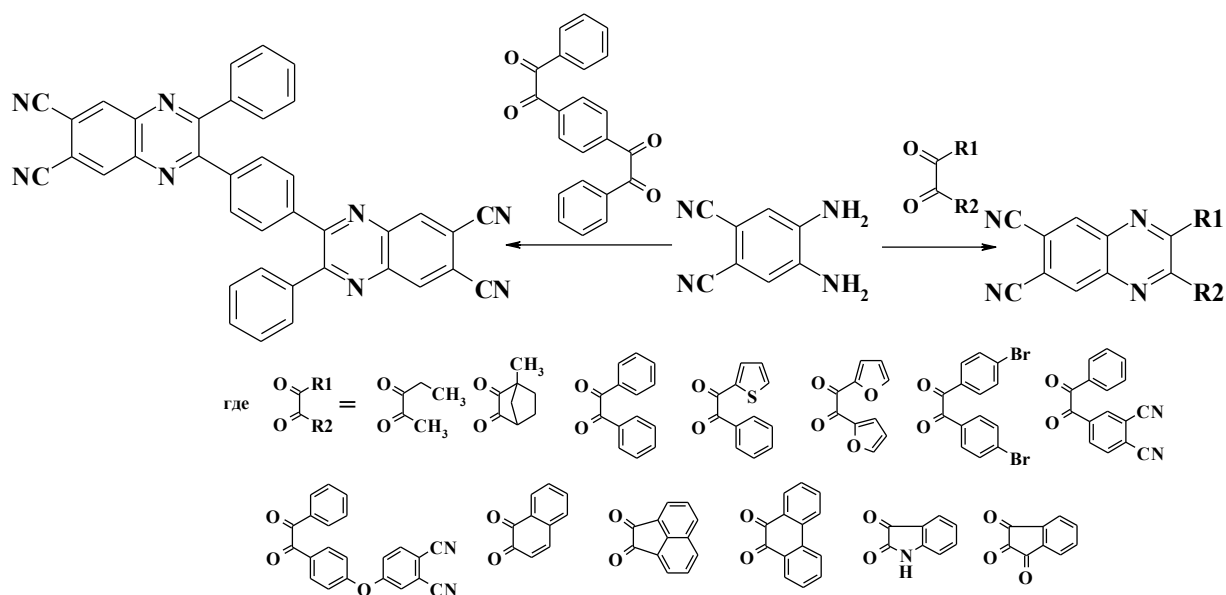


Схема 35

Также, хоть и менее активно, в реакцию с *o*-фенилендиаминами могут вступать 1,3-дикетоны, конденсация с которыми ведет к образованию семичленных диазепиновых циклов [63]. Так при взаимодействии амина с

ацетилацетоном может быть получен 2,4-диметил-3Н-бензо[1,4]дiazепин-7,8-дикарбонитрил с выходом 35 % (схема 36)[64].

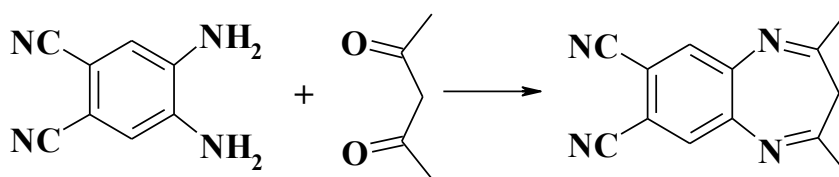


Схема 36

С точки зрения практической применимости производные хиноксалина представляют большой интерес, так как обладают широким спектром практически значимых свойств. Для производных хиноксалина описано проявление биологической активности: противовирусной [65], антибактериальной [66], противораковой [67]. Также, хиноксалины могут использоваться как эффективные электролюминесцентные материалы [68], красители и органические полупроводники [69, 70].

1.4. Материалы с нелинейными оптическими свойствами

Элементарный процесс, лежащий в основе взаимодействия света со средой – возбуждение атома или молекулы световым полем и переизлучение света возбужденной частицей. Математическим описанием этих процессов является уравнение связывающее поляризацию единицы объема среды с напряженностью поля. Линейная оптика базируется на приближенном соотношении:

$$P = \chi E \quad (1)$$

Где χ – диэлектрическая восприимчивость зависящая только от свойств среды. Согласно (1) переизлученное поле имеет ту же частоту, что и падающее, следовательно, уравнение (1) не описывает ни возникновения оптических гармоник, ни другие нелинейные эффекты. Это означает что соотношением (1) можно пользоваться лишь в области слабых световых полей.

Поведение атома или молекулы в световом поле эквивалентно колебаниями осциллятора. В пучках мощных лазеров можно получить E

вплоть до 106–107 В/см, а при таких значениях осциллятор становится ангармоническим, нелинейным, что приводит к нелинейной зависимости между поляризацией среды P и E .

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots$$

Коэффициенты $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ и т.д. называют нелинейными восприимчивостями (по порядку величины $\chi^{(1)} \sim 1/Ea$; $\chi^{(2)} \sim 1/Ea^2$). Уравнение (2) является основой нелинейной оптики. Если на поверхность среды падает монохроматическая световая волна

$E = A \cos(\omega t - kx)$, где A – амплитуда, ω – частота, k волновое число, x – координата точки вдоль оси распространения волны, t – время, то, согласно (2) поляризация среды наряду с нелинейным членом $P^{(1)} = \chi^{(1)} A \cos(\omega t - kx)$ содержит еще и нелинейный член второго порядка:

$$P^{(2)} = \chi^{(2)} E^2 = \frac{\chi^{(2)} A^2}{2} + \frac{\chi^{(2)} A^2}{2} \cos 2(\omega t - kx) \quad (3)$$

Последнее слагаемое в (3) описывает поляризацию, изменяющуюся с частотой 2ω , т.е. генерацию второй гармоники. Генерация третьей гармоники, а также зависимость показателя преломления n от интенсивности описывается членом $\chi^{(3)}E^3$ в (2) и т.д.

Нелинейный отклик атомного или молекулярного осциллятора на световое поле – наиболее универсальная причина нелинейных оптических эффектов. Существуют и другие причины: например, изменение показателя преломления n может быть вызвано нагревом среды лазерным излучением[86].

До недавнего времени в качестве нелинейных оптических сред, способных к преобразованию (удвоению или утроению) частоты падающего излучения, использовались, главным образом, неорганические кристаллы (дигидрофосфат калия, ниобат лития и др.). Они обладают высокими оптическими характеристиками. В то же время существуют определенные проблемы при их выращивании, а также недостатки, связанные с трудностью изготовления образцов больших размеров и сложной формы [90].

Одним из направлений исследований является синтез полимеров обладающих нелинейными оптическими свойствами. Исходными матрицами, пригодными для этих целей, являются прозрачные линейные полимеры, такие как полиметилметакрилат и сополимеры метилметакрилата, а также ПИ, полиэфиримиды, полиамидоимиды, полиуретаны и полиимидуретаны [90], а также полимеры на основе эпоксиаминов [92,93].

В настоящее время существует два принципиальных подхода к созданию полимерных сред с нелинейными оптическими свойствами. Во-первых, это получение композиционных материалов (т.е. полимеров, допированных хромофорами), во-вторых, это синтез полимеров, содержащих хромофоры, ковалентно присоединенные к полимерной цепи. Композиционные полимерные системы для нелинейной оптики просты в изготовлении, однако имеют низкую температурно-временную стабильность оптических свойств. Полимеры, содержащие ковалентно присоединенные хромофорные группы, лишены этого недостатка.

Известны два способа получения полимеров с ковалентно присоединенными хромофорами. Первый способ заключается в синтезе хромофорсодержащих мономеров, которые затем полимеризуют обычными методами. Этот путь сопряжен с трудностями при синтезе и очистке хромофорсодержащих мономеров. Другой способ включает синтез полимеров с боковыми реакционноспособными функциональными группами и присоединение хромофоров реакциями в цепях [90].

Источником электрооптического действия полимерной среды на световую волну являются, как правило, нецентросимметрично распределенные в полимере дипольные нелинейно-оптически активные хромофоры вида Д- π -А, т.е. состоящие из сильных электронодонорных (Д) и электроноакцепторных (А) концевых заместителей, соединенных между собой легко поляризуемым π -сопряженным мостиком. Макроскопическая восприимчивость второго порядка хромофор-содержащего полимерного материала зависит от статического дипольного момента хромофора, числа

молекул хромофора и векторной части первой гиперполяризуемости хромофора в полимерной матрице, а также величины напряженности внешнего электрического поля и среднего косинуса угла между направлением поля и векторами дипольных моментов хромофоров [91]. Для достижения нецентросимметричного расположения хромофорных фрагментов в хромофор-содержащих полимерах их подвергают поляризации во внешнем электрическом поле коронного разряда или используют самоупорядочивание молекул, например, в тонких пленках.

Большинство описанных в литературе фоторефрактивных полимеров имеют структуру композита гость-хозяин, которая обычно состоит из четырех компонентов (фотопроводящая полимерная матрица, НЛО хромофор, пластификатор и фотосенсибилизатор). Несмотря на то, что это легкий и универсальный метод получения композиционных полимеров со структурой гость-хозяин, имеется ряд проблем, таких как разделение фаз, которые ограничивают концентрацию модификаторов, а также компромисс между фотопроводимостью и электрооптическими свойствами с композицией. Увеличение электрооптических свойств необходимо для увеличения концентрации НЛО хромофора, которая ведет к неблагоприятным разделению фаз и уменьшению фотопроводимости. Поэтому фотопроводящий НЛО хромофор, который обладает обоими функциональностями в одной молекуле это компромисс позволяющий решить описанную выше проблему. Использование фотопроводящего НЛО хромофора предотвращает разделение фаз и вместе с тем улучшает электрооптические свойства и фотопроводимость. В качестве таких фотопроводящих НЛО-хромофоров могут использоваться хромофоры, содержащие в своей структуре гетероароматический донорный фрагмент, такой как карбазол, индол и индолин, связанный с электроноакцепторной группой через систему π -сопряжения. [91]

В настоящее время нелинейные оптические полимерные материалы находят применение в устройствах микроэлектроники, фотоники, телекоммуникациях. В лазерной оптике их используют в качестве материала для создания умножителей и преобразователей частот, модуляторов «световых пучков», световолоконных переключателей, генераторов гармоник лазерного излучения, для повышения емкости записи информации, для создания различных оптических логических элементов. Композиционные материалы, обладающие фотопроводимостью и электрооптическим откликом, перспективны для создания голографических запоминающих устройств, в основе работы которых лежит фоторефрактивный эффект. [87-89].

1.5. Выводы из литературного обзора

В настоящее время при помощи высокомолекулярных соединений решается значительный круг задач и известно большое многообразие мономеров для получения полимеров с различным набором практически полезных свойств. Существующие полимерные материалы находят применение в таких высокотехнологичных областях как фотоника, микроэлектроника, оптика, они могут применяться как конструкционные материалы.

В тоже время остается актуальной задача по поиску и разработке методов синтеза новых мономеров и модификаторов, способных расширить диапазон применимости полимеров. К таким задачам относится разработка метода синтеза мономеров для термопластичных полимеров и хромофоров для НЛО-полимеров, электролюминесцентных, оптически активных материалов.

2. Химическая часть

2.1. Синтез мономеров для полиимидов

2.1.1. Разработка метода синтеза мономеров A2-типа для полиимидов регулярной структуры.

Работы по синтезу полимеров и сополимеров на основе аминифеноксифталевых кислот ведутся в течение последнего десятилетия, однако до сих пор не был разработан метод синтеза регулярных сополимеров [71, 72]. Для получения сополиимидов регулярной структуры нами был разработан однореакторный метод синтеза диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот, позволяющий получать целевые продукты, которые без дополнительной очистки могут быть использованы для получения полиэфириимидов. Общая схема синтеза целевых диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот представлена на схеме 37.

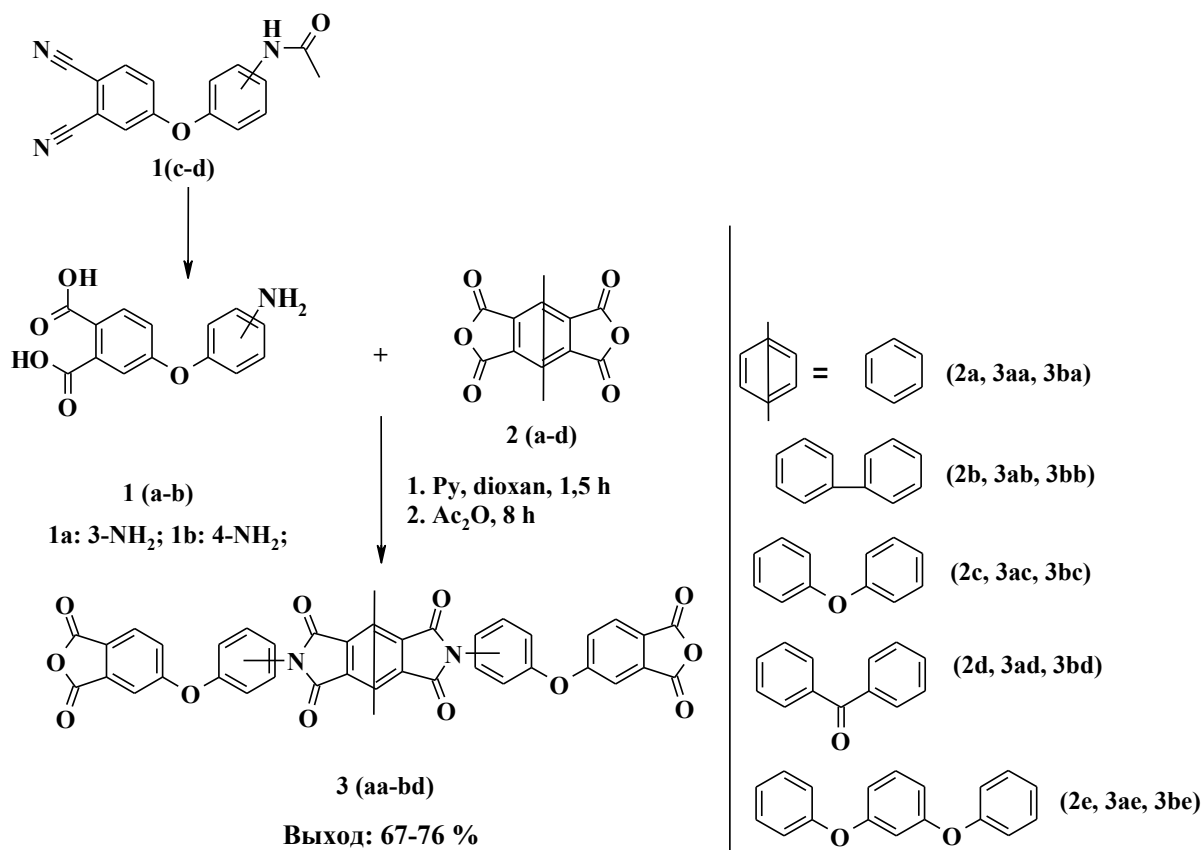


Схема 37

Для исследований в качестве модельных соединений были выбраны коммерчески доступный пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) **2a** и 3-аминофеноксифталевая кислота (3-АФФК) **1a** синтезированная из 3-ацетиламинофеноксафталонитрила.

По данным ИК-спектроскопии в твердом состоянии аминоксифталевые кислоты имеют цвиттер-ионную структуру, что подтверждается наличием множественных полос поглощения цвиттер-иона в области $1580-1680\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах соединений [73]. Спектры ЯМР ^1H 3-АФФК **1a** в DMSO-d_6 не содержат полос свободной аминогруппы, что свидетельствует о цвиттер-ионной форме соединения в данном растворителе [74].

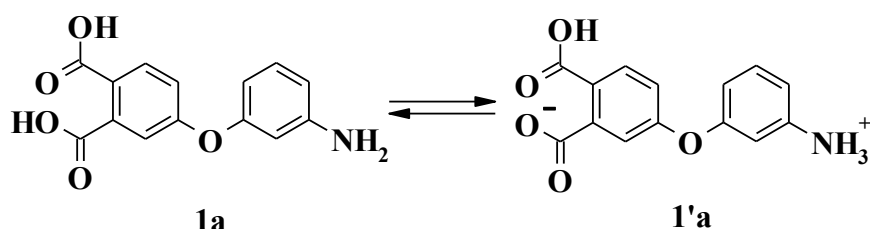


Схема 38

Проведенные исследования показали, что реакция конденсации легко протекала в растворе ДМА уже при комнатной температуре, в результате чего сначала происходило образование соответствующей амидокислоты **3'aa**, а затем диамидокислоты **3''aa**. Через 1,5 часа по данным потенциометрического титрования в реакционной смеси зафиксировано полное отсутствие первичных аминогрупп и ангидрида, что свидетельствует о завершении стадии амидизации. Относительно высокая скорость реакции свидетельствует о том, что в выбранных условиях концентрация свободных аминогрупп достаточно высока, что свидетельствует о смещении таутомерного равновесия в сторону свободного основания (схема 38).

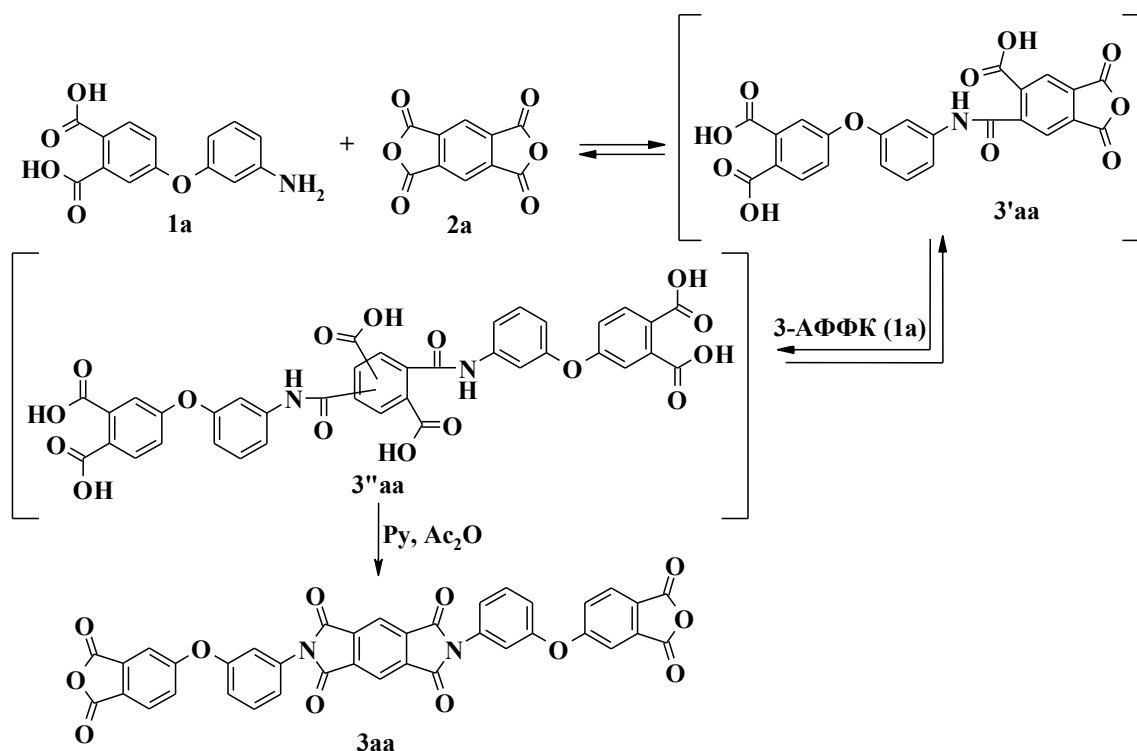


Схема 39

Вторая стадия реакции – имидизация образовавшейся диамидокислоты **3''aa** протекала под действием циклизующей смеси пиридин/уксусный ангидрид (2:3 об.). Было установлено, что максимальный выход целевого диангидрида достигался через 8 часов при перемешивании реакционной массы при комнатной температуре. Преимуществом данного метода в случае конденсации с ПМДА **2a** является то, что целевые продукты высокой чистоты выпадали из реакционной массы и были использованы для дальнейших исследований без дополнительной очистки.

Однако, в дальнейших исследованиях, при попытке воспроизвести полученные результаты с использованием других коммерчески доступных диангидридов (ДФДА **2b**, ДФОДА **2c** и БЗФДА **2d**), было показано, что целевые продукты реакции практически не выпадали из реакционной массы. Для выделения образовавшихся продуктов реакции было необходимо разбавлять реакционную массу водой, что приводило к частичному гидролизу диангидридов и необходимости проведения дополнительной стадии ангидридизации с использованием уксусного ангидрида, тионилхлорида или других ангидридирующих агентов.

Таблица 3 – Влияние различных факторов на выход целевых продуктов реакции взаимодействия диангидридов с 3-АФФК **1a**.

/ ДА:3-АФФК=1:2 (моль), 25°C /

№ п/п	Растворитель	Диангидрид	Время реакции, ч	Циклизация	Выделение	Выход ¹ , %
1.	ДМА	ПМДА	8	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	54
2.	ДМА	ПМДА	10	Ру, Ac₂O	Выпал осадок	68
3.	ДМА	ПМДА	14	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	67
4.	ДМА	ДФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	8
5.	ДМА	ДФОДА	10	Ру, Ac ₂ O	Разбавление водой	79
6.	ДМА	БЗФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Разбавление водой	74
7.	ДМФА	ДФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	Следовое кол-во
8.	ДМФА	ДФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Разбавление водой	71
9.	ДМСО	ДФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	Следовое кол-во
10.	ДМА	ДФДА	5	T = 90-95 °C	Выпал осадок	41
11.	ДМА	ДФОДА	5	T = 90-95 °C	Выпал осадок	34
12.	ДМА	БЗФДА	5	T = 90-95 °C	Выпал осадок	36
13.	ДМА	ДФДА	10	Ac ₂ O, T = 90-95 °C	Выпал осадок	36
14.	Ру	ДФДА	10	Ру, Ac ₂ O	Выпал осадок	12
15.	Ру, диоксан	ДФДА	10	Ру, Ac₂O	Выпал осадок	72
16.	Ру, диоксан	ДФОДА	10	Ру, Ac₂O	Выпал осадок	67
17.	Ру, диоксан	БЗФДА	10	Ру, Ac₂O	Выпал осадок	68

¹ – выход указан для смеси диангидрида и продуктов частичного гидролиза диангидрида.

Для снятия возникшего ограничения были проведены исследования по установлению влияния различных факторов на выход целевых продуктов, результаты которых приведены в таблице 3.

В результате исследований было установлено, что при проведении реакции в среде различных амидных растворителей (в соответствии с литературными данными) целевые продукты не выпадали из реакционной массы или получались с низким выходом, что приводило к необходимости разбавлять реакционную массу водой и, как следствие, проводить дополнительную стадию ангидридации.

Проведение реакции при более высокой температуре процесса также негативно влияло на выходы целевых продуктов. Как известно энергетические барьеры двух возможных реакций, протекающих с замыканием ангидридного или имидного цикла, достаточно близки (схема 40) [2]. Следствием этого в условиях повышенной температуры возможно протекание побочных процессов, которые приводят к загрязнению целевого продукта и как следствие необходимости проведения дополнительных стадий очистки, что значительно усложняет получение диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот и снижает их выход.

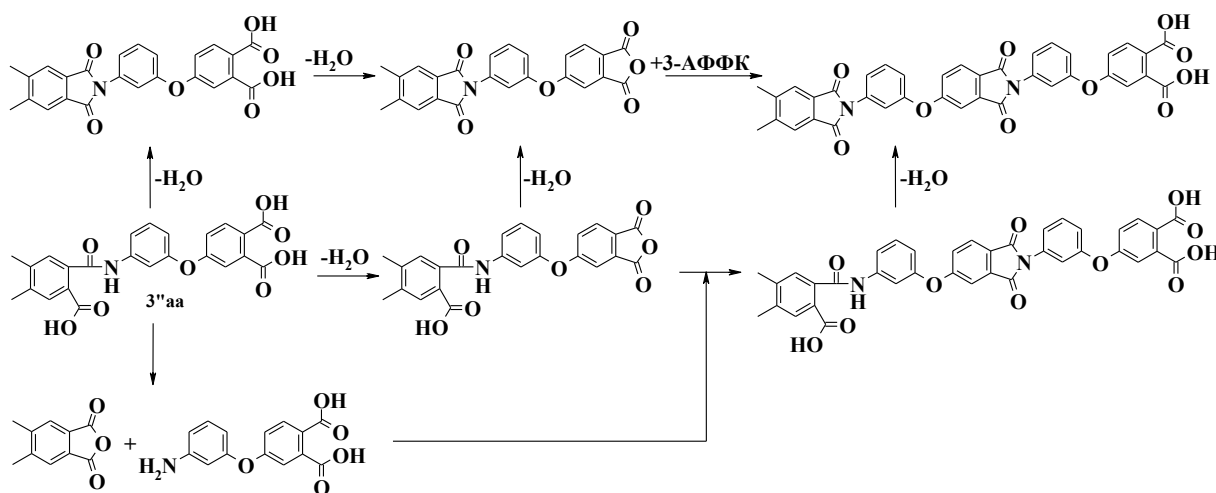


Схема 40

С целью повышения выхода продукта за счет снижения его растворимости в реакционной среде было предложено использовать в качестве растворителя пиридин в количестве, минимально необходимом для

растворения одного из реагентов (в данном случае большей растворимостью обладала 3-АФФК). Пиридин был выбран потому, что на второй стадии он используется как компонент циклизующей смеси, и таким образом мы имели возможность снизить общее количество используемых растворителей.

Однако при обработке диангида раствором 3-АФФК **1a** в пиридине образовывалась диаминокислота, которая, обладая высокой молекулярной массой, повышала вязкость раствора на столько, что не возможно было осуществлять эффективное перемешивание. Увеличение количества используемого пиридина приводило к существенному снижению выхода целевого продукта. Для преодоления этого ограничения в реакционную массу на первой стадии добавлялся разбавитель, который, обладая низкой растворяющей способностью, тем не менее, достаточно эффективно снижал вязкость реакционной массы.

Как видно из таблицы 3, наилучшие результаты были получены при проведении реакции при комнатной температуре в смеси пиридин/диоксан, с использованием циклизующей системы пиридин/уксусный ангидрид (т.к. пиридин используется в данном случае как растворитель на первой стадии, то на второй к реакционной массе добавлялся только уксусный ангидрид). В этом случае выход целевых продуктов высокой чистоты, выпадающих из реакционной массы, достигал 67-72 %.

Было показано, что выбранные для 3-АФФК **1a** условия являются лучшими и для конденсации 4-АФФК **1b** с указанными диангидами **2(b d)**. Т.к. 4-АФФК **1b** имеет несколько более линейное строение и как следствие большую жесткость и меньшую растворимость, выход целевых мономеров А2-типа в этом случае составлял несколько больше чем для 3-АФФК **1a**, а именно 71-76 % от теоретического.

Строение синтезированных диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот было доказано совокупностью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии. Особенностью доказательства структуры целевых диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот, является

тот факт, что в структуре синтезированных соединений содержится большое число ароматических атомов водорода, сигналы которых имеют близкую величину хим. сдвигов (в диапазоне от 7 до 8.5 м.д.). Кроме того, целевые продукты подвергаются частичному гидролизу в растворе ДМСО- d_6 , что существенно затрудняет идентификацию различных сигналов в спектрах ПМР. Доказательством наличия частичного гидролиза является соотнесение данных ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии: так в ИК-спектрах синтезированных соединений отсутствовали сигналы характерные для колебаний карбоксильной группы, в тоже время в ПМР-спектрах присутствовал характерный широкий сигнал протонов кислоты в области 10-11 м.д. Окончательно подтвердить структуры синтезированных диангидридов бис-иминофенокситетракарбоновых кислот позволил анализ ЯМР ^{13}C -спектров, в которых влияние частичного гидролиза было не столь велико.

Наработанные опытные партии мономеров А2-типа переданы на испытания в лабораторию термостойких термопластов ИСПМ РАН им. Н.С. Еникколопова.

2.1.2. Синтез мономеров АВ-типа реакцией азосочетания хлорида 3,4-дицианобензолдиазония с азокомпонентами различного строения

С целью получения мономеров АВ-типа, содержащих азогруппу в качестве азокомпонент, нами предложено использовать 3- и 4-(*N*-ацетамидо)фенолы **5(a-b)**, в которых присутствует защищенная, не вступающая в реакцию аминогруппа.

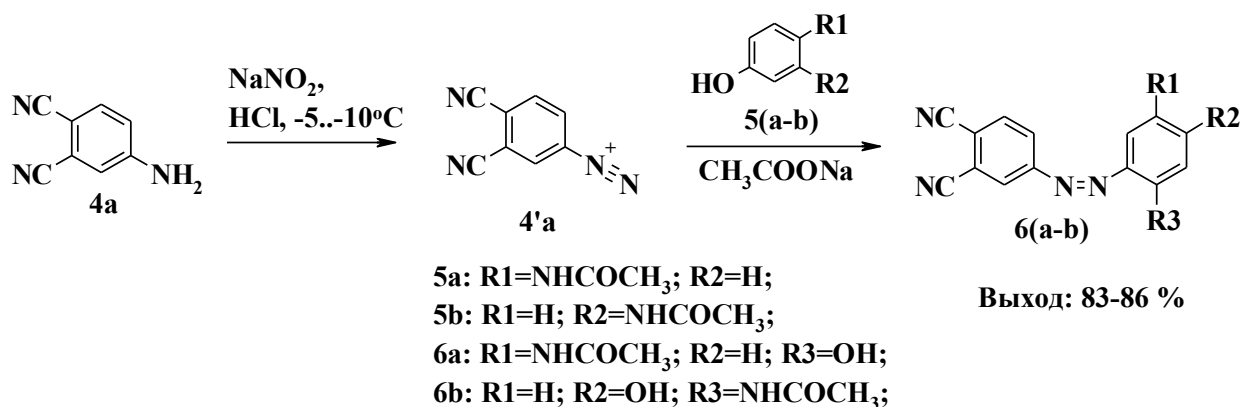


Схема 41

Согласно литературным данным [54] для эффективного проведения азосочетания с фенолами реакцию проводят в щелочной среде, что, в нашем случае, способствовало смещению равновесия в реакции диссоциации *N*-ацетидафенолов в сторону образования более реакционноспособных феноксид-ионов (схема 42).

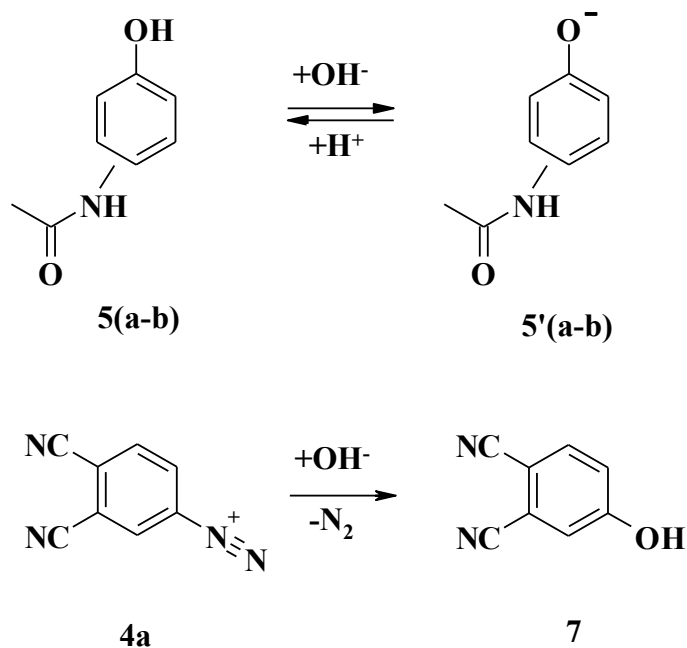


Схема 42

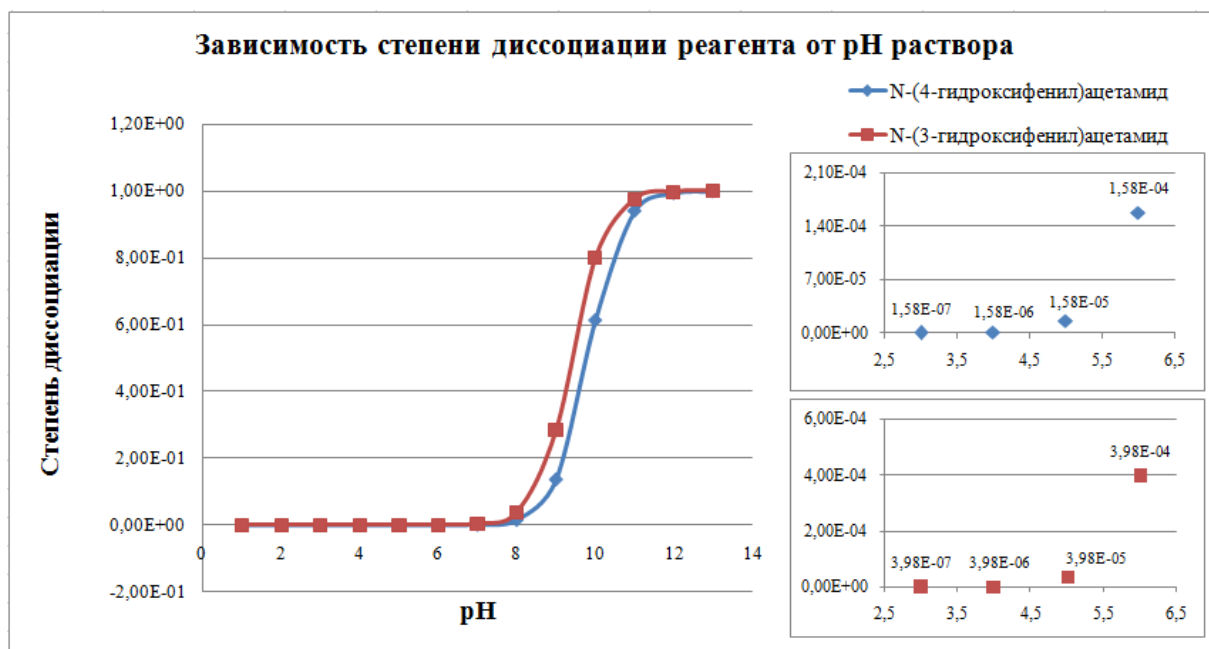


Рис 1. График зависимости степени диссоциации *N*-гидроксифениацетамидов **5(a-b)** от pH водного раствора; величины степени диссоциации рассчитаны исходя из значений $pK_a=9,4$ (*m*-изомер) и $pK_a=9,8$ (*n*-изомер) [83-85]

Однако, т.к. в качестве диазокомпонентами была выбрана соль диазония **4'a**, содержащая в своей структуре две электроноакцепторные цианогруппы, в щелочной среде происходило ускорение побочной реакции гидролиза [61] (схема 42).

Поэтому нами предложено проводить реакцию азосочетания в среде натрий-ацетатного буфера, водный раствор которого имеет pH 5-6. В этих условиях уже происходит образование *N*-ацетамидофеноксид-ионов **5'(a-b)** в достаточном количестве, а скорость побочной реакции гидролиза еще сравнительно не велика. Однако, несмотря на сравнительно не высокую скорость гидролиза, в этих условиях уже нельзя пренебречь его скоростью, поэтому при проведении реакции реагент по каплям приливали к раствору субстрата. В этом случае соль диазония оказывалась в избытке ацетамидофенола и потери реагента на гидролиз существенно сокращались.

Кроме того было изучено влияние температуры и порядка загрузки исходных реагентов на выход целевых продуктов реакции. В результате проведенных исследований было показано, что наибольший выход азофталонитрилов **6(a-b)** достигался при проведении реакции при температуре -5..-10 °C и при прибавлении раствора диазокомпоненты к раствору азокомпоненты, в результате чего соль дицианобензолдиазония оказывалась в избытке субстрата, и расходование реагента на побочные реакции сводилось к минимуму.

Особенностью разработанного метода является то, что при использовании 3- и 4-(*N*-ацетиламино)фенолов **5(a-b)** в обоих случаях из реакционной массы выделялся только один целевой продукт (**6b** или **6a** соответственно).

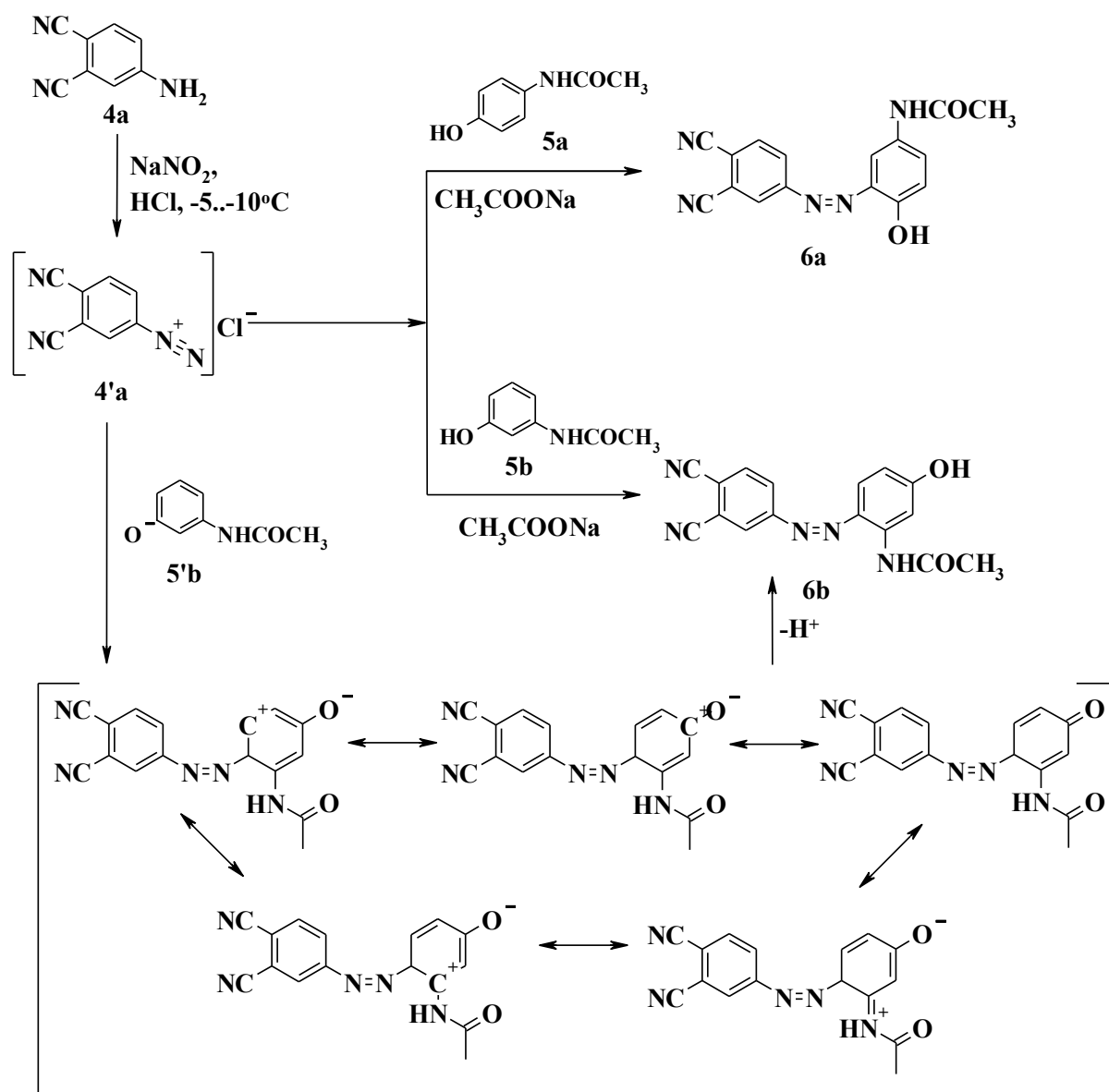


Схема 43

Известно, что азосочетание идет в *n*-положение по отношению к электронодонорной гидроксигруппе, или *o*-положение, если *n*-положение занято или имеются стерические затруднения. Как и ожидалось, в случае с *N*-(4-гидроксифенил)ацетамидом **5b** замещение протекало в *o*-положение к гидроксигруппе, а при азосочетании с *N*-(3-гидроксифенил)ацетамидом **5a** заместитель встает только в *n*-положение, что соответствует литературным данным.

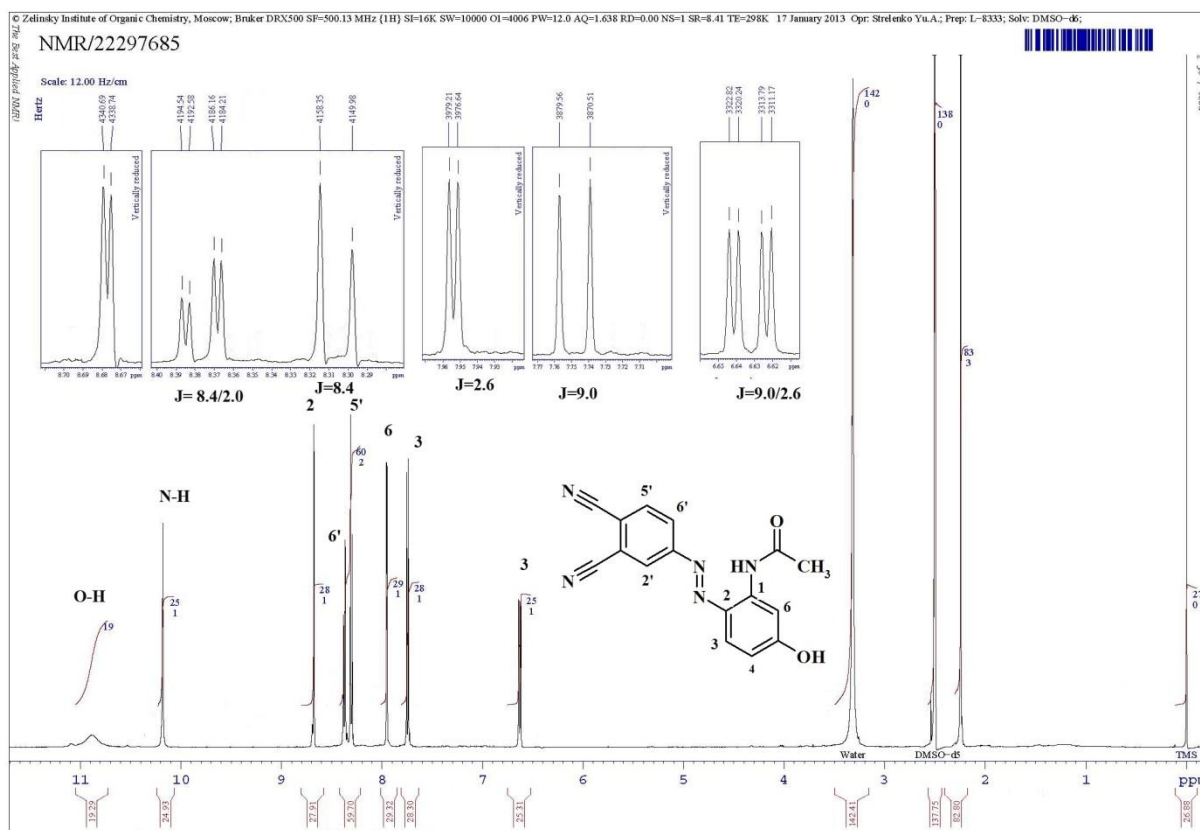


Рис. 2. ЯМР ^1H спектр соединения **6b**

Строение продукта реакции **2a** было доказано на основе анализа ЯМР ^1H спектра полученного соединения. В ЯМР спектре наблюдаются синглеты протонов CH_3 , NH групп в области 2,2 м.д., 10,2 м.д. соответственно, а также уширенный синглет OH группы в области 10,9 м.д. В спектре отсутствуют триплеты, что свидетельствует о том, что в нашем случае не образуется соединение **6d**. Набор сигналов в области 6,5-9 м.д., соответствующих ароматическим протонам, может соответствовать обоим продуктам (*o*- и *n*-замещения). Однако дублет дублетов в области 6,6 м.д. свидетельствует о протекании реакции именно в *n*-положение, так как сигнал смещен в сильнополюсную область, что обусловлено экранирующим влиянием ацетильной группы.

Для подтверждения данного утверждения был записан NOESY-спектр соединения **6b** (Рис. 3), в котором наблюдаются несимметричные кросс-пики средней интенсивности протона H-3 с протонами метильной группы H-19 и с

протоном при атоме азота Н-16, а также очень слабый несимметричный кросс-пик атома Н-11 с амидным протоном Н-16.

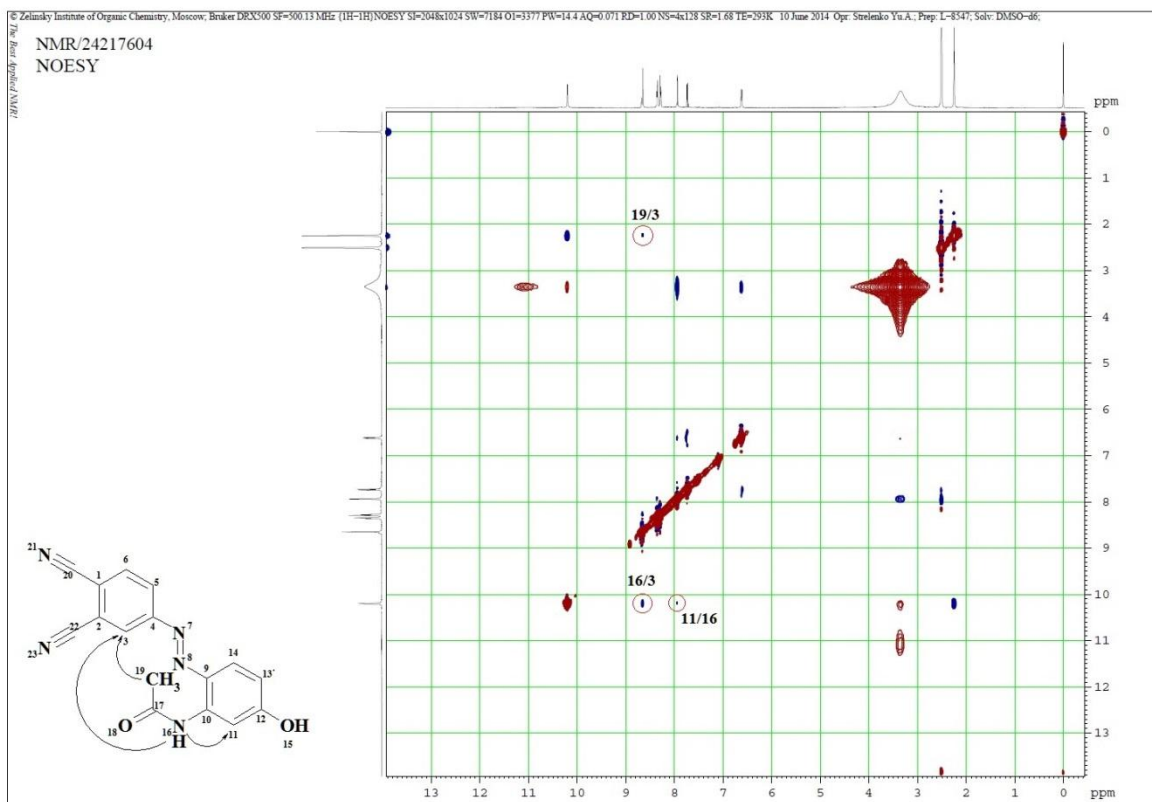


Рис.3 NOESY $^1\text{H} - ^1\text{H}$ спектр соединения **6b**

Основываясь на этих данных можно сделать однозначное заключение, что в реакции азосочетания хлорида дицианобензолдiazония **4'a** с *N*-(3-гидроксифенил)ацетамидом **5b** происходит атака реагента в *n*-положение к гидроксигруппе.

Выделенные продукты темно-красного цвета без дополнительной очистки направлялись на стадию гидролиза (схема 44), где при нагревании в водно-метанольном растворе КОН вначале происходил гидролиз амидных групп (снятие защиты с аминогрупп), а затем гидролиз более устойчивых цианогрупп. После обработки реакционной смеси раствором уксусной кислоты (при этом исключается протонирование аминогруппы) выделялся целевой продукт.

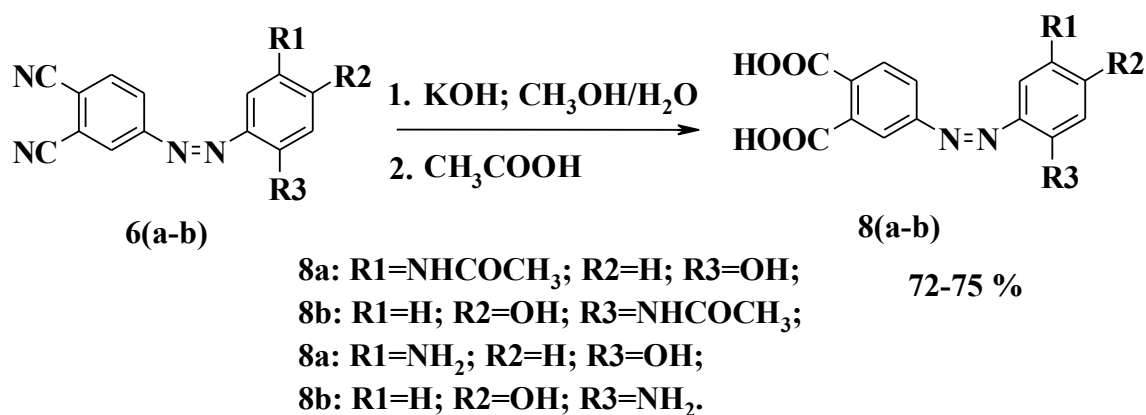


Схема 44

Синтезированные аминифенилазофталевые кислоты, не требовавшие дополнительной очистки, были также направлены на испытания в ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова с целью получения образцов соответствующих полимерных материалов.

2.2. Синтез модификаторов полимерных материалов

2.2.1. Синтез хиноксалин-6,7-дикарбонитрила

Известно, что введение в полимерную цепь полифлуорена фрагментов хиноксалина существенно увеличивает электронную проводимость полимера [94, 95]. С целью синтеза замещенных хиноксалинов с электроноакцепторными цианогруппами, которые могли бы быть введены в полимерную цепь полифлуорена в условиях реакции Судзуки, нами была предпринята попытка синтеза дибромфенилзамещенных хиноксалин-6,7-дикарбонитрила **11** по известной методике конденсации *o*-диамина **9** с α -дикетоном **10** (схема 45).

При кипячении исходных реагентов в ледяной уксусной кислоте в течение 2 часов нам не удалось получить целевой продукт **11** высокой чистоты. Потребовалось проведение дополнительной стадии очистки, что позволяло получать целевые продукты необходимого качества, однако выход при этом существенно снижался.

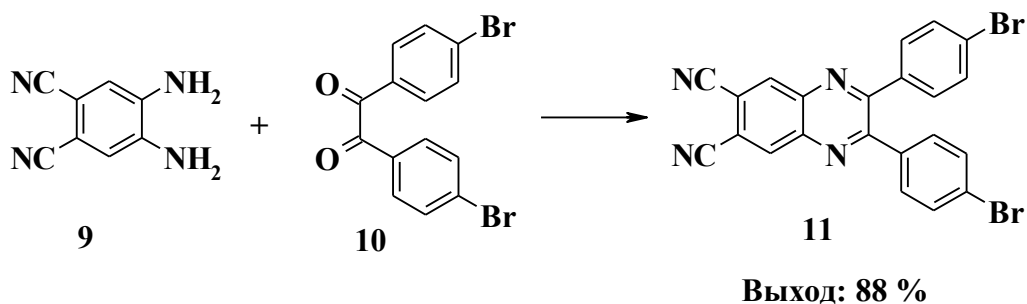


Схема 45

Нами был предпринят цикл исследований, в результате которого разработан улучшенный метод синтеза целевого дибромфенилзамещенного хиноксалина **11**.

В ходе исследований было обнаружено, что соединения **10** и **11** не разделяются при хроматографии – ни при ТСХ, ни при ВЭЖХ (условия проведения хроматографии приведены в экспериментальной части данной работы). В тоже время, анализируя смесь этих соединений методом ПМР, можно сделать заключение о соотношении компонентов. Также весьма эффективным полуколичественным методом является ИК-спектроскопия, пользуясь которой можно оценить пропорцию двух веществ сравнивая интенсивности полос поглощения цианогруппы в области 2332 см^{-1} и карбонильной группы в области 1665 см^{-1} .

При изучении влияния различных факторов на выход и чистоту 2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин-6,7-дикарбонитрила было установлено, что кипячение реагентов в уксусной кислоте и ее смеси с диоксаном приводило к частичному гидролизу цианогрупп, загрязнявших целевой продукт, что требовало его дополнительной очистки. Для преодоления этого недостатка нами предложено проводить реакцию в смеси $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{THF}=1:1$. Наибольший выход продукта достигался при кипении реакционной массы в течение 4 часов. При этом выход целевого хиноксалина высокой чистоты составлял 88%.

Таблица 4. – Влияние различных факторов на выход и чистоту целевого продукта при синтезе 2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин-6,7-дикарбонитрила **11**

/9:10=1:1 (моль) /

№ п\п	Растворитель	Темпера тура, °С	Время, ч	Выход, %	Выход после дополнитель- ной очистки, %
1.	CH ₃ COOH	118	2	82	47
2.	CH ₃ COOH	118	6	83	46
3.	Диоксан:CH ₃ COOH 1:1	111	2	80	61
4.	CH ₃ COOH:THF=2:1	99	2	70	58
5.	CH ₃ COOH:THF=1:2	65	2	77	52
6.	CH ₃ COOH:THF=1:1	72	2	75	60
7.	CH₃COOH:THF=1:1	72	4	88	-
8.	CH ₃ COOH:THF=1:1	72	6	84	-

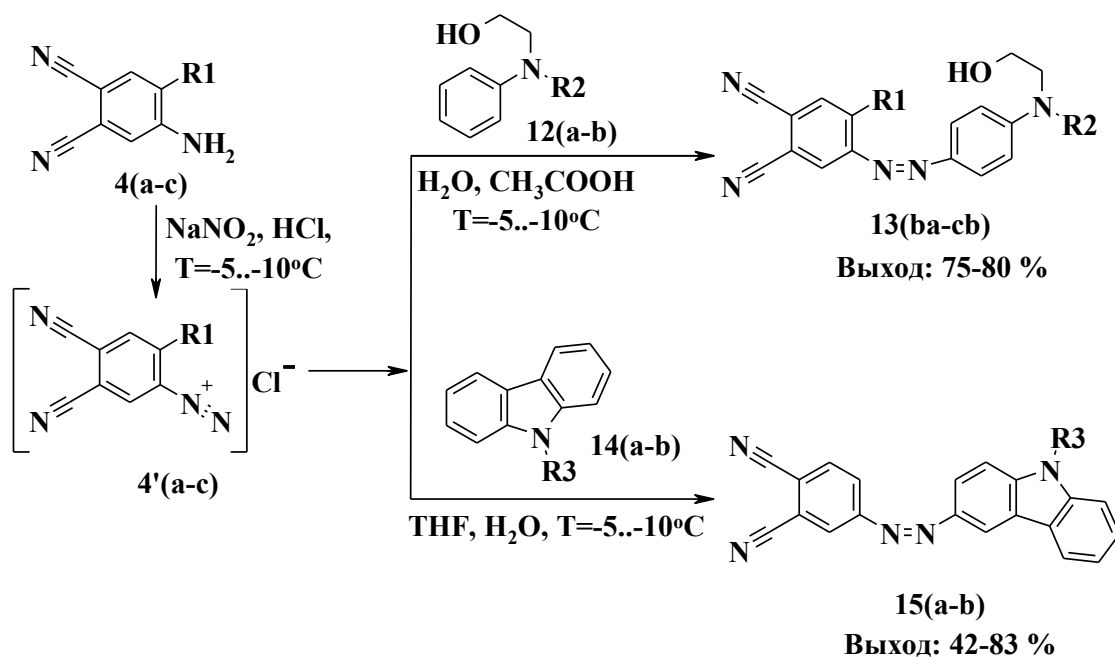
В аналогичных условиях, при проведении реакции с *o*-фенилендиамином с выходом 89 % был получен соответствующий 2,3-бис-(4-бромофенил)хиноксалин, необходимый для проведения сравнительных экспериментов по определению фото- и электролюминесценции сополифлуоренов.

Индивидуальность и строение синтезированных соединений были доказаны комплексом спектральных методов. Нарботанные опытные партии дибромфенилсодержащих хиноксалинов были переданы на испытания в ИВС РАН.

2.2.2. Разработка метода синтеза фталонитрилов-азохромофоров

Как было указано в литературном обзоре, в настоящее время большой интерес представляют фталонитрилы-азохромофоров, которые имеют значительный дипольный момент и длинную цепь сопряжения между

электронодонорным и электроноакцепторным фрагментами. Поэтому нами была изучена реакция азосочетания солей дицианобензолдиазония с различными ароматическими субстратами (схема 46).



4a, 4'a: R1=H;

4b, 4'b: R1= 4-трет-бутилфенокси;

4c, 4'c: R1= 3,4-диметилфенокси;

12a: R2=этил;

12b: R2=2-гидроксиэтил;

13ba: R1=4-трет-бутилфенокси; R2=этил;

13bb: R1=4-трет-бутилфенокси; R2=2-гидроксиэтил;

13ca: R1= 3,4-диметилфенокси; R2=этил;

13cb: R1= 3,4-диметилфенокси; R2=2-гидроксиэтил;

14a, 15a: R3=H;

14b, 15b: R3=2-гидроксиэтил;

Схема 46

Известно, что вводимые в полимерные материалы сильно полярные хромофоры склонны к centrosymmetric aggregation, возникающей из-за межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий. Наличие таких взаимодействий было показано в работе [61], где результаты рентгеноструктурного анализа показали наличие стэкинг-взаимодействия между двумя молекулами азокхромофора. Следствием такого рода явления являются затруднения в упорядочении фрагментов хромофоров в процессе полинга. Поэтому с целью снижения степени агрегации азокхромофоров в полимере нами было предложено ввести в 5 положение некоторых синтезируемых фталонитрилов объемные заместители, которые препятствуют сближению двух молекул.

С целью получения фталонитрилов-азохромофоров отвечающих вышеуказанным свойствам, нами был разработан метод синтеза, в котором в качестве исходных соединений подходящих для этих были выбраны 4-амино-5-арилоксифталонитрилы **4(b-c)**. Введение указанных соединений в реакцию диазотирования позволило получить соответствующие арилокси-замещенные соли дицианобензолдiazония **4'(b-c)** (схема 47). В качестве субстратов в реакции азосочетания взяты коммерчески доступные ароматические соединения, содержащие электронодонорные алкиламиногруппы. Для того чтобы в последствие получаемые хромофоры было возможно ковалентно присоединить к полимерной цепочки азокомпоненты, содержат одну или две гидроксигруппы.

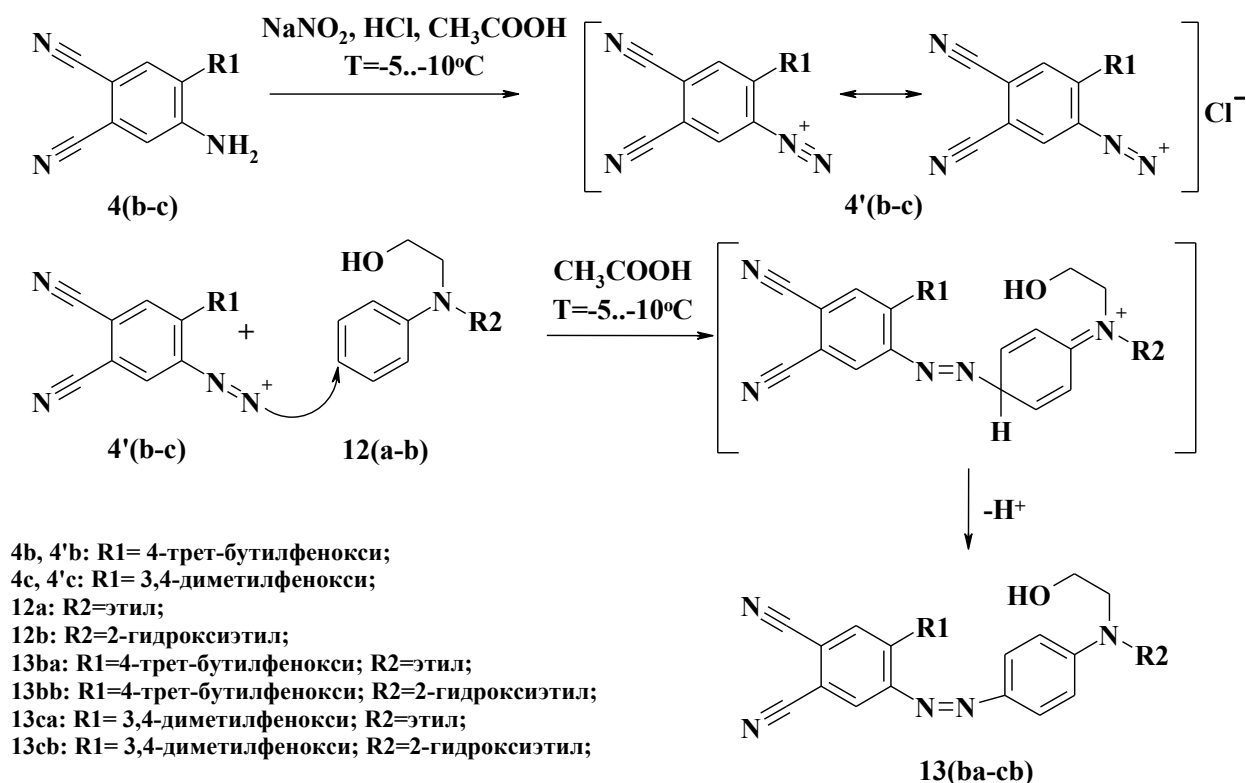


Схема 47

Исходные субстраты хорошо растворимы в органических растворителях и в воде при добавлении небольшого количества сильной минеральной кислоты. В тоже время соли diazonия **4'(b-c)**, образующиеся в результате обработки исходных аминфталонитрилов, получают в виде раствора в уксусной кислоте с добавлением соляной кислоты. Поэтому в

качестве растворителя для азокомпоненты в реакции азосочетания нами была выбрана ледяная уксусная кислота. Ледяная уксусная кислота хорошо подходит для этой реакции, т.к. она содержит небольшое количество воды, что способствует снижению скорости побочной реакции – гидролиза соли дицианобензолдiazония. Кроме того, низкая восстанавливающая способность уксусной кислоты позволяет избежать побочных окислительно-восстановительных реакций с катионом бензолдiazония, а низкая нуклеофильность позволяет избежать побочных реакций по механизму активированного нуклеофильного ароматического замещения.

Результаты проведенных исследований легли в основу метода синтеза новых фталонитрилов-азохромофоров содержащих в электроноакцепторном фталонитрильном фрагменте объёмные алкилфенокси-заместители **13(ba-cb)**.

Структура одного из синтезированных нами фталонитрилов-азохромофоров, кроме традиционных спектральных методов, также была подтверждена методом РСА¹. Соединение **13bb** представляет собой азобензол, замещенный донорными и акцепторными заместителями. Наличие этих заместителей приводит к значительной делокализации электронной плоскости в азобензоле, имеющем плоское строение. Связи C4-N3 и C19-N4 (таблица 5) значительно укорочены, а N3=N4 значительно удлинена относительно их среднестатистических значений (1.431 и 1.255 Å [96], соответственно). Фенильный цикл характеризуется существенным вкладом хиноидной формы (связи C20-C21 и C23-C24 укорочены). Перераспределение длин связей другого Ph-цикла азобензола также диктуется его сопряжением с заместителями. При этом O-Ph-^tBu заместитель, по-видимому, не участвует в сопряжении, поскольку практически перпендикулярен плоскости азобензола, что, очевидно, объясняется стерическими факторами. На это указывает длина связи C3-O1, значение

¹ Работа выполнена совместно с Центром рентгеноструктурных исследований ИНЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, при активном участии ст. науч. сотр., кандидата физико-математических наук Супоницкого К.Ю.

которой несколько больше среднестатистического (1.370Å [96]), и отсутствие удлинения связей в Ph-цикле при этом заместителе.

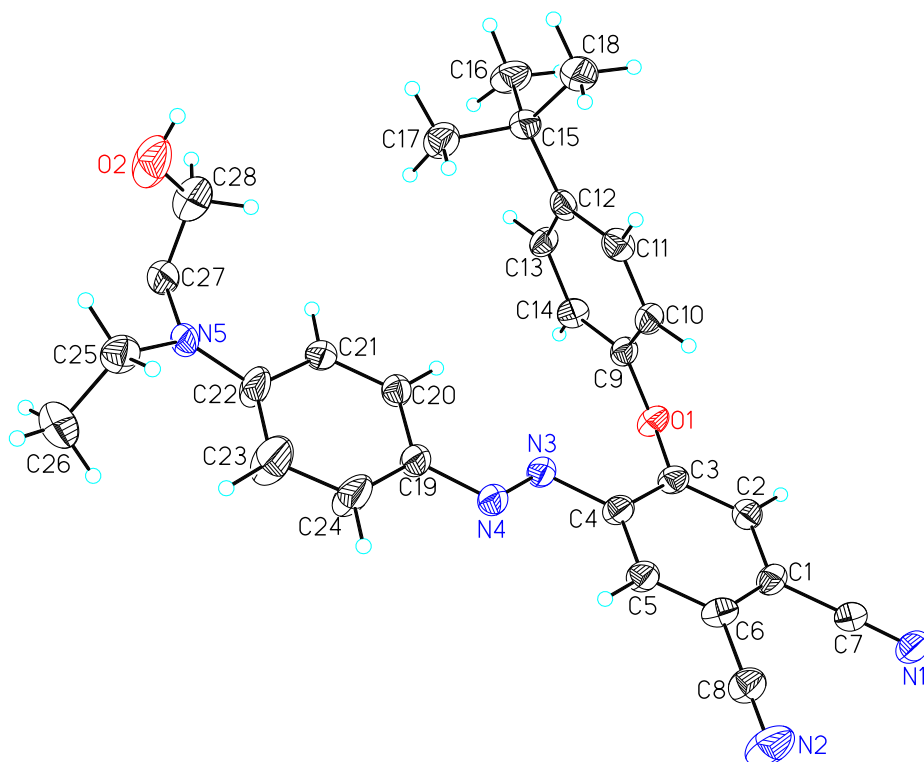


Рис. 4. Общий вид молекулы соединения **13bb** в представлении атомов эллипсоидами тепловых смещений с 50% вероятностью

Таблица 5 – Распределение длин связей в азобензольном фрагменте молекулы соединения **13bb**

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
C1-C2	1.381(4)	N4-C19	1.396(4)
C2-C3	1.384(4)	C19-C20	1.395(4)
C3-C4	1.405(4)	C20-C21	1.362(4)
C4-C5	1.392(4)	C21-C22	1.407(4)
C5-C6	1.376(4)	C22-C23	1.401(5)
C1-C6	1.408(4)	C23-C24	1.379(5)
N3-C4	1.411(4)	C19-C24	1.377(4)
N3-N4	1.271(3)	O1-C3	1.379(3)

Интересным представляется сравнение данных рентгеноструктурного анализа соединения **13bb** с азохромафором, не содержащим арилоксизаместитель **13aa**. Данные РСА для соединения **13aa** были опубликованы в работе [61].

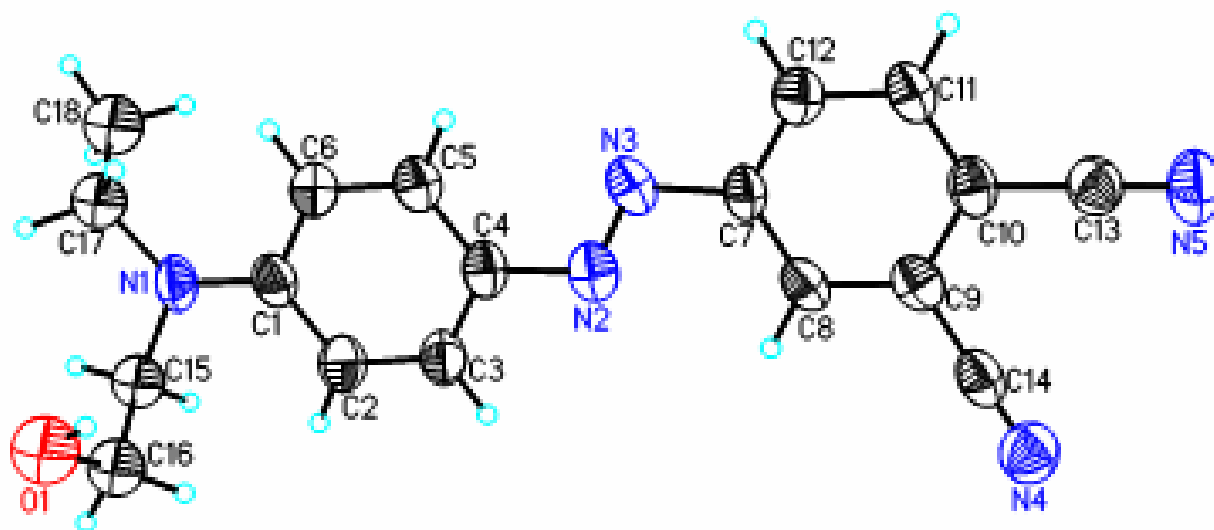


Рис. 5. Общий вид молекулы **13aa** ($R_2=C_2H_5$) в представлении атомов эллипсоидами тепловых атомных смещений с 50% вероятностью.

Молекула **13aa** также как и **13bb** имеет плоское строение, за исключением заместителей при атоме азота N1, несколько отклоняющихся от плоскости. Как и в случае с **13bb** в азофталонитриле не содержащем феноксигруппу оба ароматических кольца имеют ярко выраженную хиноидную структуру (таблица 6), с характерным для этого сокращением длин связей. Делокализация π -электронной плотности проявляющаяся в распределении длин связей мостикового фрагмента ($C4-N2=N3-C7$ и $C4-N3=N4-C19$ для молекул **13aa** и **13bb** соответственно) оказывает примерно одинаковое влияние в обоих случаях, так длина связи между атомами азота в обоих случаях совпадает с точностью до $0,001\text{\AA}$, а длины связей N-C довольно близки.

Однако, несмотря на то, что строение азобензольного фрагмента двух молекул очень близко, в кристаллической упаковке двух соединений имеются существенные различия. В кристаллах обоих молекул наблюдается образование колонок вдоль кристаллографической оси *b* (рис 6 и 7). За счет

слабой водородной связи O1-H1...N5 (H...N 2.20Å, O...N 3.009(9)Å, <O-H...N 158°) между молекулами **13aa** в кристалле наблюдается образование димеров.

Таблица 6 – Длины связей молекулы **13aa**.

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
C1-C2	1.406(6)	N3-C7	1.421(5)
C2-C3	1.369(6)	C7-C8	1.376(6)
C3-C4	1.393(6)	C8-C9	1.386(6)
C4-C5	1.389(6)	C9-C10	1.396(6)
C5-C6	1.373(6)	C10-C11	1.378(6)
C1-C6	1.417(6)	C11-C12	1.363(6)
N2-C4	1.399(5)	C7-C12	1.399(6)
N2-N3	1.271(5)	-	-

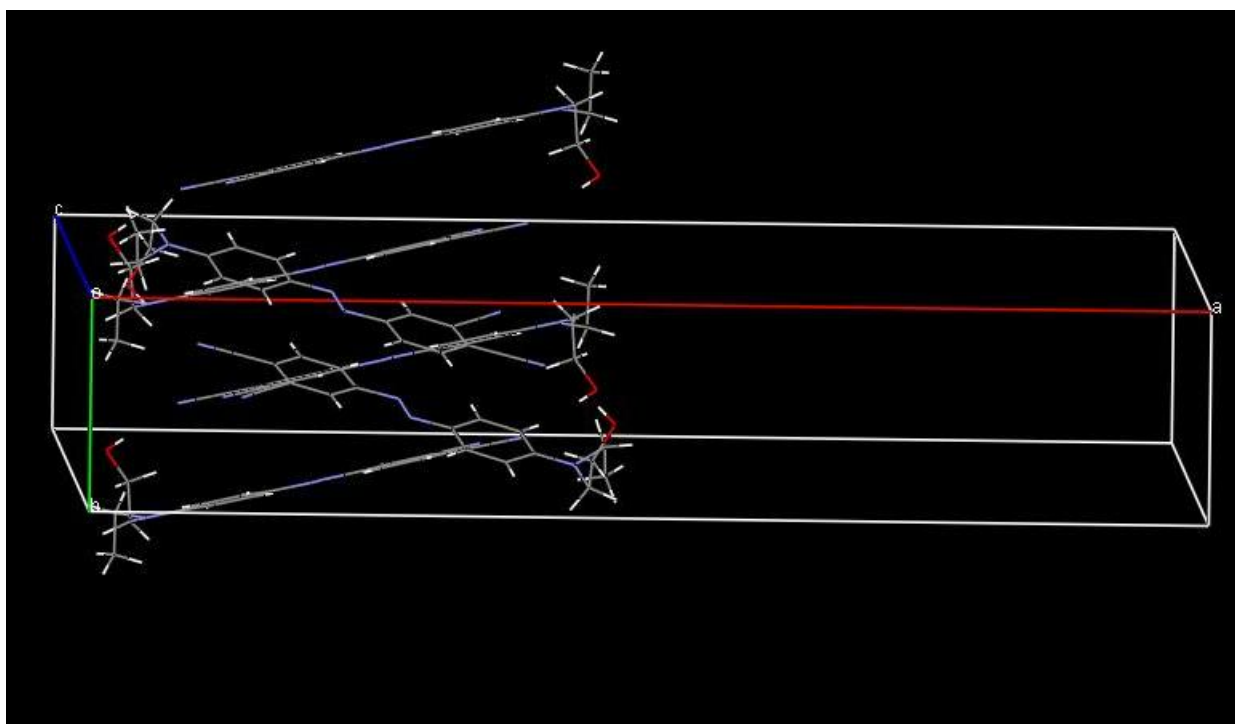


Рис. 6. – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **13aa**

Между молекулами соединения **13bb** также имеют место водородные связи, только в этом случае связь образована между атомами O2-H2...N1 (H...N1,933Å, O...N2,773Å, <O-H...N 146°) молекул находящихся

в параллельных колонках. И в тоже время только внутри колонки соединения **13aa** молекулы расположены «антипарралельно» и между ними имеет место слабое стэкинг взаимодействие, которое отсутствует в кристаллической упаковке соединения **13bb**, причем молекулы упакованы в колонки параллельно друг другу. Стэкинг-взаимодействие между молекулами **13aa** внутри димера и между молекулами соседних димеров примерно одинаково: в первом случае межплоскостное расстояние равно $3.38(6)\text{\AA}$, а кратчайшее реализуется между атомами C9 и N2 и соответствует $3.423\text{\AA}$; соответствующие величины во втором случае равны, соответственно, $3.38(3)\text{\AA}$ и $3.403(6)$ (расстояние C9...C3). А в случае соединения **13bb** стэкинг-взаимодействия не наблюдается ввиду большого межплоскостного расстояния: кратчайшее расстояние реализуется между атомами H18^B и N3 и составляет $5,941\text{\AA}$, а межплоскостное расстояние составляет $11,347\text{\AA}$.

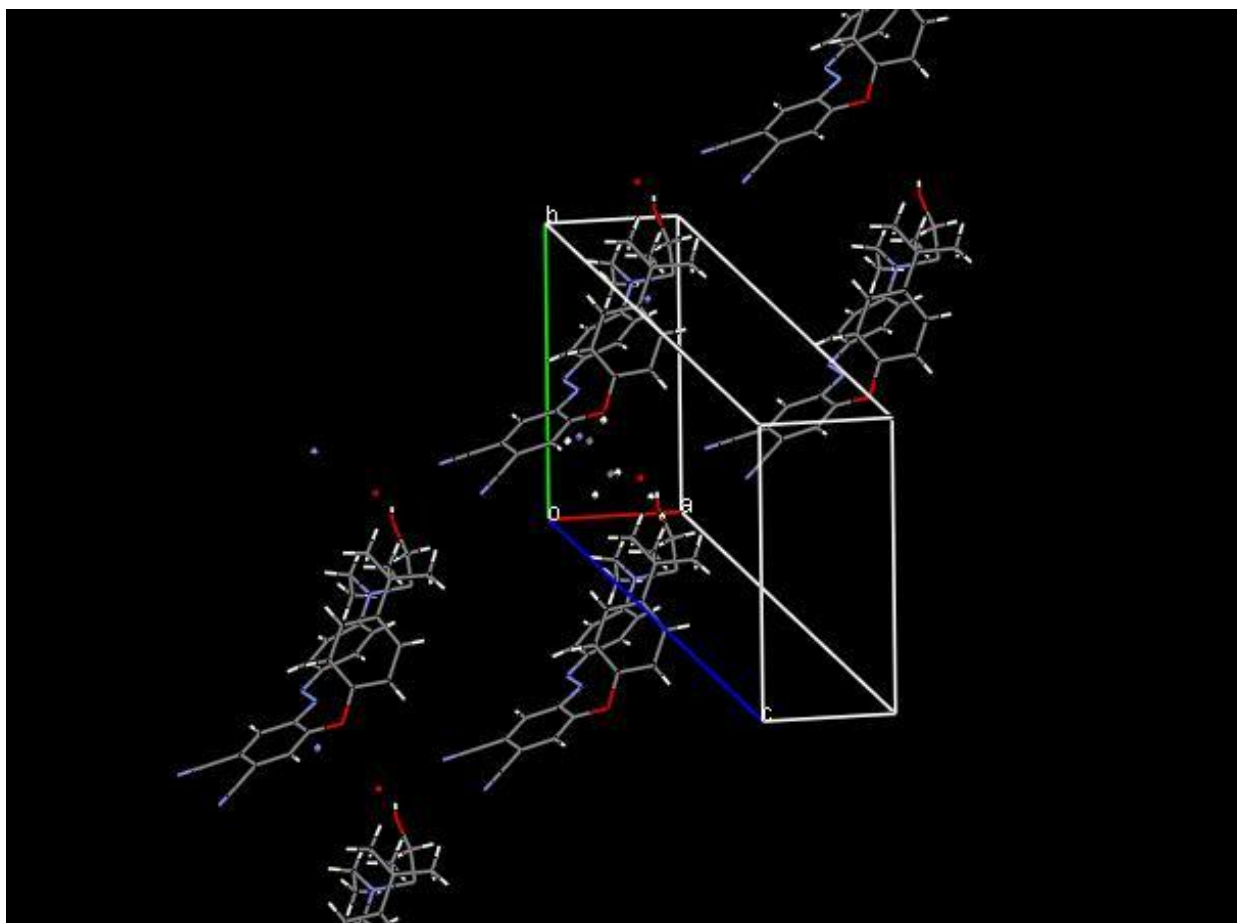


Рис. 7. – Фрагмент кристаллической упаковки соединения **13bb**

Основываясь на данных РСА, можно сделать вывод о том, что введение в молекулу фталонитрила объемного трет-бутилфенокси заместителя позволило существенно затруднить centrosymmetricheskuyu агрегацию азохромофоров, что в свою очередь должно благоприятно сказаться на процессе полинга полимеров.

Из литературных данных известно, что введение в хромофор карбазольного фрагмента благоприятно сказывается на придаваемых полимеру нелинейных оптических свойствах. Поэтому с целью разработки метода синтеза новых фталонитрилов-азохромофоров, содержащих *N*-алкилзамещенный карбазольный фрагмент, нами, на примере 9*H*-карбазола **14a**, исследована реакция его азосочетания с хлоридом дицианобензолдiazония **4'a** (схема 48).

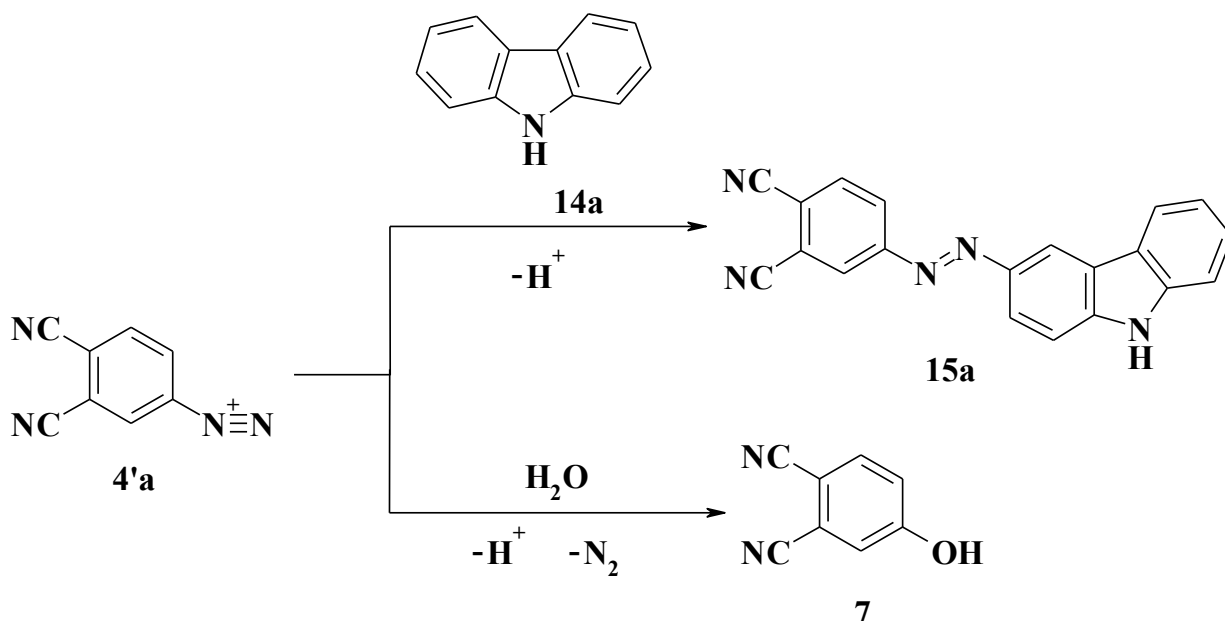


Схема 48

Установлено, что реакция азосочетания соли diazonия **4'a** с карбазолами **14(a-b)** по сравнению с реакцией азосочетания с *N,N*-алкиланилинами **12(a-b)** имеет существенные отличия. Во-первых, карбазол является более слабым нуклеофилом, т.к. пара электронов атома азота находится в сопряжении с электронами двух бензольных колец (схема 49).

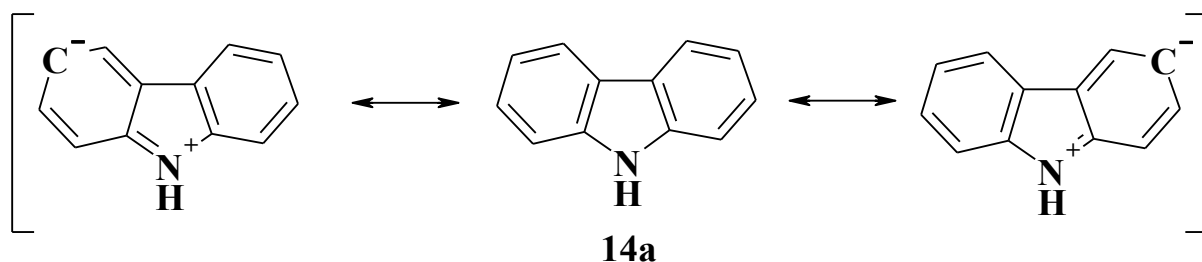


Схема 49

А, во-вторых, из-за низкой растворимости карбазола в водных средах, реакция азосочетания протекает в гетерофазе (на его поверхности), что значительно снижает скорость протекания целевой реакции, но, очевидно, не влияет на скорость побочной – гидролиза соли диазония (схема 48).

Поэтому при проведении указанной реакции в условиях, аналогичных условиям сочетания **4'а** с диалкилзамещенными анилинами (в водном растворе кислоты), выход продукта не превышал 5 %. Увеличение времени реакции и использование дополнительного количества реагента **4'а** не приводило к значительному увеличению выхода, т.к. образующийся в процессе реакции целевой продукт не диффундировал в раствор и, таким образом, блокировал реакционные центры на поверхности субстрата.

Для снятия этого ограничения нами было предложено использовать смешанные водно-органические растворители (таблица 7), в которых хорошо растворяются как карбазол **14a**, так и соль дицианобензолдиазония **4'а**.

Использование таких органических растворителей как этиловый спирт, уксусная кислота и ДМФА не дало существенного увеличения выхода. Хорошие результаты были получены с использованием смешенного растворителя ТГФ:вода. Максимальный выход целевого продукта реакции был достигнут при использовании растворителей вода:ТГФ в соотношении 2:1. Использование меньшего количества воды приводит к образованию двухфазной системы «вода-масло», из-за повышения ионной силы раствора обусловленного высокой концентрации растворенных ионных соединений (соль диазония, HCl, NaCl). При использовании бóльших количеств воды выход целевого продукта также сокращался ввиду снижения

растворимости карбазола **14a** и выпадения его в осадок. При этом процесс не останавливался из-за образования на поверхности субстрата слоя продукта, но все же значительно замедлялся, т.к. в этом случае лимитирующей стадией, по всей видимости, оказывался равновесный процесс диффузии целевого азофталонитрила в раствор.

Таблица 7 – Влияние различных факторов на выход целевого продукта в реакции азосочетания соли дицианобензолдiazония **4'a** с 9H-карбазолом **14a**.

№ п\п	Соотношение реагентов (4'a:14a) ¹	Растворитель	Темпера- тура, °C	Время, ч	Выход, %
1.	1:1	10% HCl	-5..-10	3	5
2.	2:1	10% HCl	-5..-10	6	8
3.	4:1	10% HCl	-5..-10	6	8
4.	1:1	10% HCl, 50% EtOH	-5..-10	6	10
5.	2:1	CH ₃ COOH водн.	0..-5	6	6
6.	2:1	Вода-ДМФА 1:1	-5..-10	6	16
7.	2:1	Вода-ТГФ 1:1	-5..-10	6	28
8.	2:1	Вода-ТГФ 2:1	-5..-10	4	34
9.	2:1	Вода-ТГФ 2:1	-5..-10	6	37
10.	2:1	Вода-ТГФ 2:1	-5..-10	6	42²
11.	2:1	Вода-ТГФ 3:1	-5..-10	6	30

¹ – соотношение приводится исходя из предположения о 90% выходе реакции диазотирования 4-аминофталонитрила **4a**.

² – реакция проводилась в среде без доступа кислорода

Кроме того, установлено, что проведение реакции в атмосфере азота также способствовало увеличению выхода азофталонитрила **15a** на 5-10 % и существенно упрощало очистку образующегося соединения. По всей видимости, это связано с возможностью вступления в реакции по радикальному механизму как соли diaзония, так и растворителя – ТГФ. В

случае проведения реакции в водном растворе (как при азосочетании с *N,N*-диалкиланилинами) в радикальные процессы, инициируемые кислородом воздуха, легко вступала только соль диазония, и, не имея достаточного количества возможностей, цепь радикальных реакций быстро обрывалась, тогда как в случае и использованием ТГФ в качестве растворителя возможностей для протекания радикальных процессов оказывалось больше, что приводило к значительному осмолению реакционной массы и, как следствие, снижению выхода продукта.

Полученные результаты были положены в основу разработанного метода синтеза 4-[9-(2-гидроксиэтил)-9*H*-карбазол-2-илазо]фталонитрила **15b**. При использовании в качестве исходного субстрата 2-карбазол-9-ил-этанола **14b** выход целевого продукта превышал 80 %, а время реакции удалось сократить до 4 часов (схема 50), что объясняется положительным индукционным эффектом алкильного радикала при атоме азота, и, как следствие, большей скоростью протекающей S_EAr -реакции.

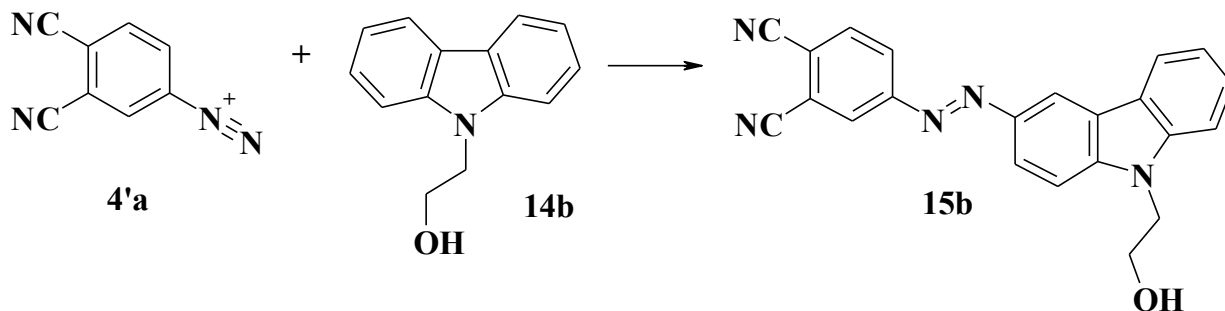


Схема 50

2.3. Практическое использование синтезированных соединений.

Синтезированные мономеры А2-типа **3(aa-bd)** и АВ-типа **6(a-b)** были переданы на испытания в лабораторию термостойких термопластов ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова.

На основе диангидридов бис-имидафенокситетракарбоновых кислот в расплаве бензойной кислоты получены сополиимиды регулярного строения. В качестве диаминной компоненты использованы 4,4'-оксидианилин и бис-(4-фминофенил)флуорен. Для полученных полимеров были изучены

растворимость в органических растворителях и термические свойства образцов полимеров с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термомеханического и термогравиметрического анализа.

По результатам проведенных исследований было установлено, что образцы полученных полимеров имели температуру стеклования от 248 до 310 °С (для одного образца T_g была более 380 °С). Термомеханический анализ показал, что все образцы, за исключением одного, обладают термопластичными свойствами, а значит для указанных образцов применима технология переработки в изделия через расплав методами горячего прессования или экструзии. При этом все образцы имеют высокую термостойкость, сравнимую с термостойкостью полиимидных пленок KaptonH.

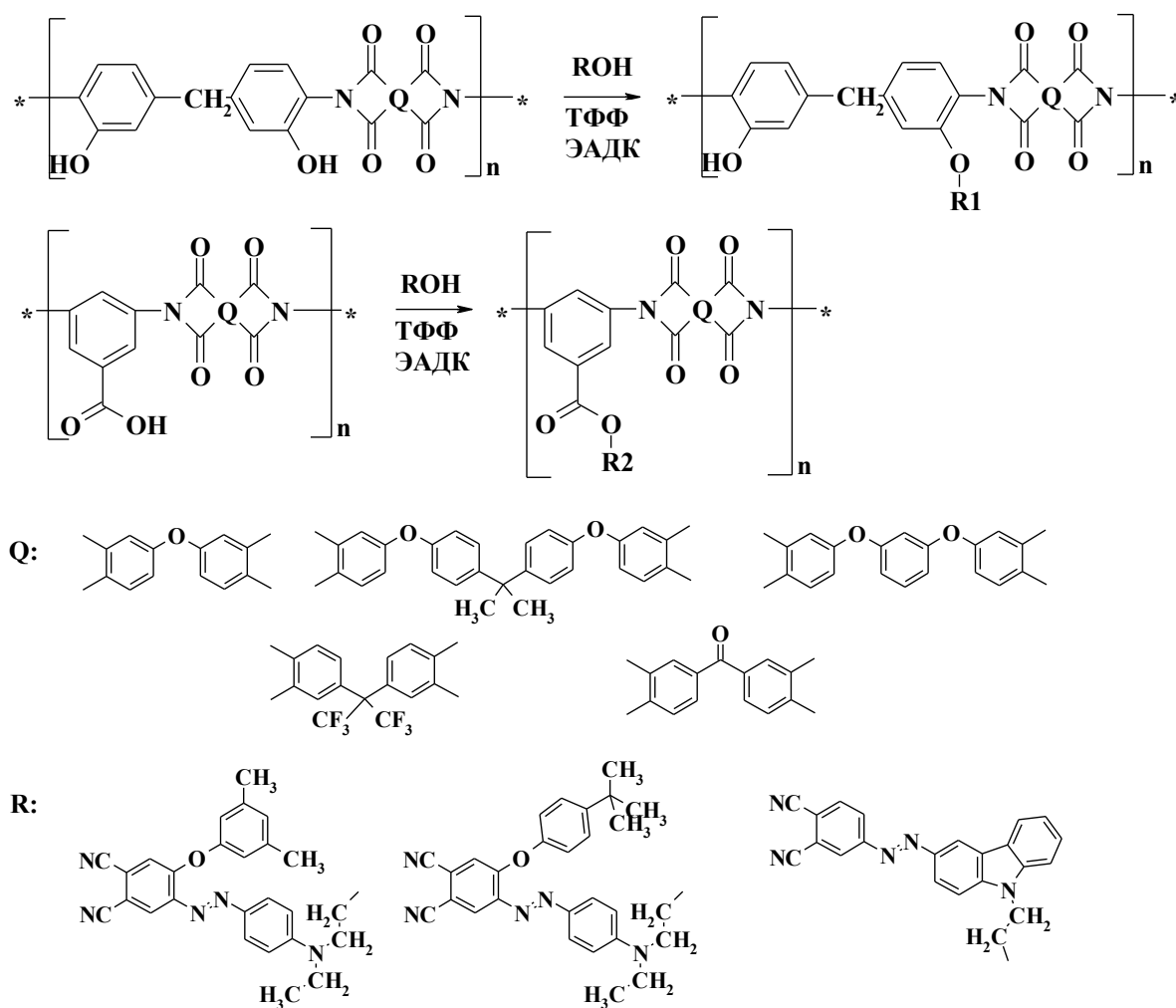


Схема 51

Наработанные партии синтезированных фталонитрилов-азохромофоров **13(ba-cb)**, **15b** были переданы на испытания в лабораторию полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН, где на их основе были получены полиимиды различного строения с нелинейными оптическими свойствами.

Полиимиды были модифицированы хромофорами в условиях реакции Мицунобу, при этом происходило ковалентное присоединение фталонитрилов к боковой цепи полимера. Синтезированные полиимиды имели высокую молекулярную массу ($M_w = 130\,000 - 209\,000$), полидисперсность на уровне 1,94-2,8 и были хорошо растворимы в амидных растворителях и циклогексаноне. Согласно данным ЯМР спектроскопии степень замещения фенольных и карбоксильных групп была на уровне от 20 до 80 %.

С целью получения полимеров с высокой плотностью хромофоров, была проведена поликонденсация диимидов с бис-гидроксиэтил-производными азокромофоров **13bb** и **13cb** (схема 52).

Для измерения нелинейного отклика получали пленки толщиной $d = 0.1-2.0$ мкм на предметных стеклах методом центрифугирования. Поляризацию образцов осуществляли на лабораторной установке в поле коронного разряда при напряжении на игле 6.5 кВ. Ток, протекающий через образец, не превышал 2 мА. Время полинга варьировали от 40 до 60 мин, а температуру ($T_{пол}$) – от 150 до 240°C.

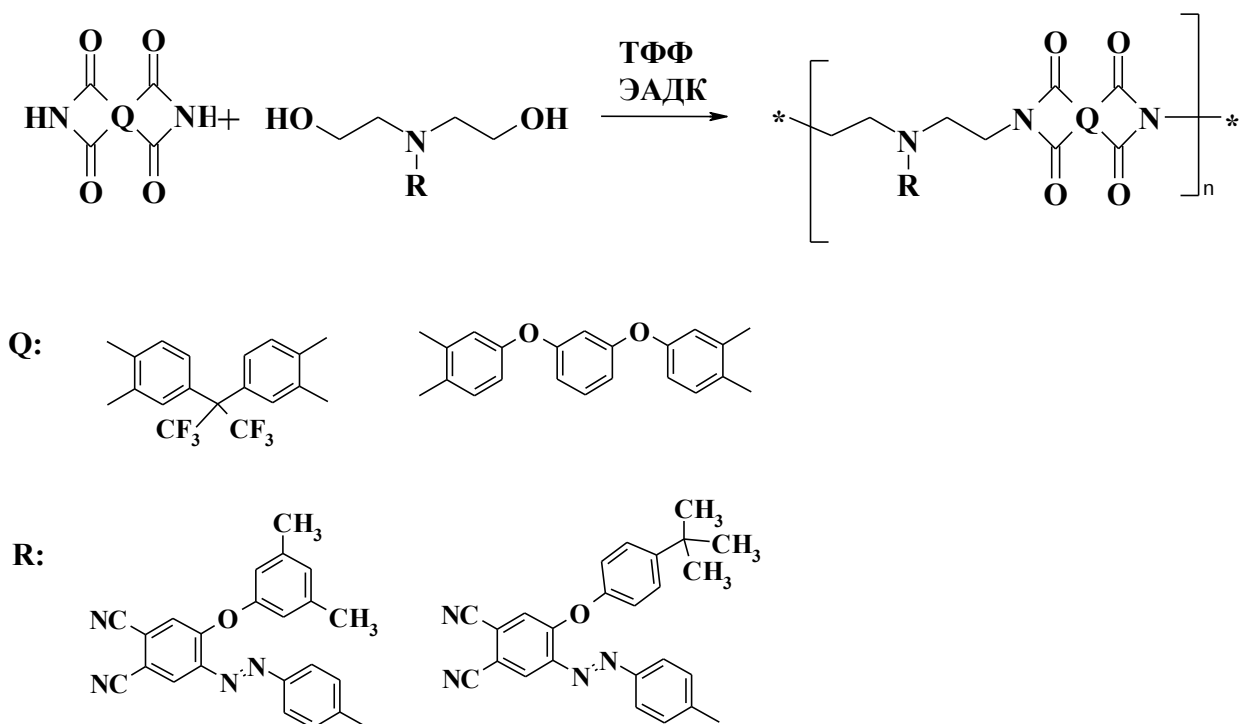


Схема 52

Нелинейные оптические свойства полимеров изучали методом генерации второй гармоники излучения импульсного Nd^{3+} : YAG-лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 15 нс, плотность мощности на образце 10 кВт/см²).

Спектральную светочувствительность образцов $S_{0.1}$ измеряли на пленках полимеров толщиной 2–3 мкм, нанесенных на стеклянные подложки с прозрачным проводящим слоем ITO In_2O_3 (Sn). Величину $S_{0.1}$ и квантовый выход фотогенерации свободных носителей заряда η определяли в электрофотографическом режиме в области спектра 400–700 нм.

Полученные результаты показали перспективность синтезированных азоксифенов для создания материалов применяемых в электрооптических модуляторах и в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации.

Дибромфенилсодержащие хиноксалины также были переданы на испытания в лабораторию полимерных наноматериалов и композиций для оптических сред ИВС РАН, где были использованы для модификации

разрабатываемых полифлуоренов различного строения, проявляющих фото- и электролюминесцирующие свойства.

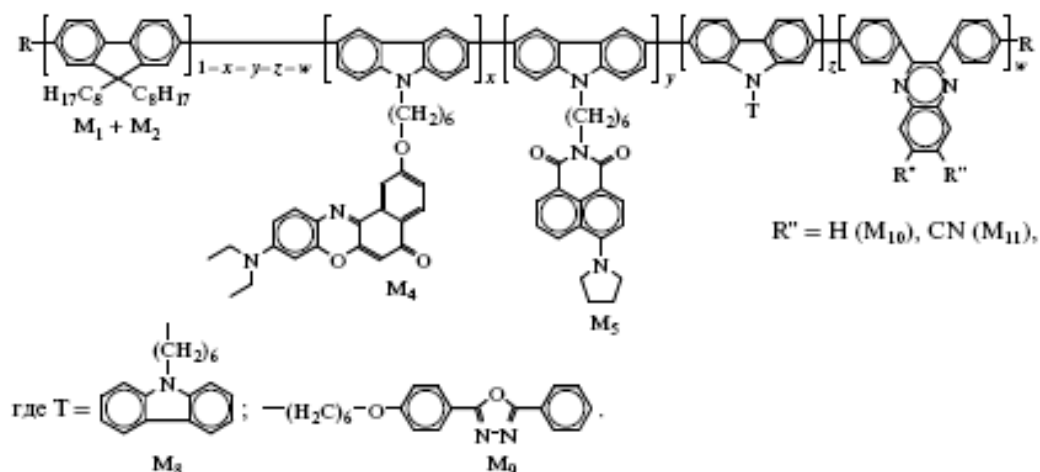


Схема 53

Синтезированные сополифлуорены имели молекулярную массу 15 000 – 49 000 (M_W) и полидисперсность 1,90-2,56. Полимеры хорошо растворимы в хлороформе, толуоле и ТГФ. Из растворов полимеров в хлороформе были получены покрытия и изучены их фотолюминесцентные свойства².

Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение синтезированных соединений в полимерную цепь приводит к повышению максимальной яркости светодиода, а также позволяет регулировать координаты цветности светоизлучающих материалов, что подтверждает перспективность использования синтезированных хиноксалинов при создании полимеров с заданными оптическими свойствами.

² Исследование электролюминесцентных свойств проводилось в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные вещества

Для проведения исследований **4-нитрофталонитрил (4-НФН)** получали по методике [97]; **4-бром-5-нитрофталонитрил (БНФН)** получали по методике [98]. Оба реагента перед использованием кристаллизовали из этилового спирта.

4-(3(4)-аминофенокси)фталевая кислота 1(a-b) – получали двустадийным способом из 4-нитрофталонитрила. На первой стадии в колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 1.73 г (0.01 моль) 4-НФН, (0.01 моль) 1,52 г *N*-(3(4)-гидроксифенил)ацетамида и 30 см³ ДМФА. После растворения реагентов при интенсивном перемешивании к реакционной смеси прибавляли 1.56 г (0.01 моль) K₂CO₃ предварительно прокаленного и измельченного. Реакционную массу перемешивали при 80 °С в течение 1.5 ч, охлаждали до 5...10 °С и разбавляли реакционную массу водой (30 см³). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Синтезированные вещества получали с выходом 80...85 % от теории. На второй стадии проводили гидролиз полученных соединений, для этого в колбе растворяли 4,48 г (0.08 моль) КОН в 2,3 см³ воды и приливали 2,3 см³ CH₃OH. Затем к получившемуся раствору добавляли 2,22 г (0.008 моль) полученного на первой стадии 4-арилоксифталонитрила. Реакционную массу перемешивали при 90...95 °С в течение 10 ч, охлаждали до 20...25 °С и фильтровали. Полученный фильтрат подкисляли уксусной кислотой до pH=5; выпавший при этом осадок отфильтровывали, промывали 5% раствором уксусной кислоты (10 см³), водой (3×10 см³) и сушили при 70 °С. Целевые 3(4)-АФФК получали с выходом 75-80 % от теоретического. Суммарный выход на двух стадиях составлял 60-70 %.

4-Аминофталонитрил 4a получали восстановлением нитрогруппы в 4-НФН, для этого в 200-мл конической колбе в 25 см³ конц. HCl растворяют 23,0 г SnCl₂·2H₂O (0,101 моль). К полученному раствору прибавляют 100 см³ воды, затем при интенсивном перемешивании на водяной бане небольшими порциями прибавляли 5 г (0,029 моль) 4-нитрофталонитрила, так чтобы температура оставалась в интервале 30-35 °С. После прибавления 4-нитрофталонитрила реакционную смесь перемешивали при 30-35 °С ещё 30-40 мин., затем охлаждали до 5...10 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 5% соляной кислотой (2×10 см³) и водой до pH=7. Выход целевого 4-аминофталонитрила составлял 90 % от теории.

4,5-диаминофталонитрил 9 получали двустадийным методом из 4-бром-5-нитрофталонитрила. На первой стадии в колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 2,52 г (0,01 моль) БНФН, 30 см³ ДМФА и 1,1 см³ (0,015 моль) 25% раствора аммиака. Реакционную массу перемешивали при 80 °С в течение 1,5 ч, охлаждали до 5...10 °С и разбавляли реакционную массу водой (30 см³). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Синтезированные вещества получали с выходом 75...85 % от теории.. На второй стадии проводили восстановление нитрогруппы в 4-амин-5-нитрофталонитриле. Для этого в колбе, снабженной мешалкой, растворяли 12,9 г (0,06 моль) дигидрата хлорида олова (II) в смеси 10 см³ концентрированной соляной кислоты и 20 см³ этанола. При интенсивном перемешивании на водяной бане небольшими порциями прибавляли 3 г (0,02 моль) 4-нитро-5-аминофталонитрил, так чтобы температура реакционной смеси оставалась в интервале 50-60 °С. После прибавления всего количества нитропроизводного, смесь перемешивали при 50-60°С ещё в течение 40-60 мин. Далее реакционную смесь охлаждали до 20-25°С, разбавляли 100 см³ холодной воды и перемешивали 30 мин. Выпавший белый осадок 4,5-диаминофталонитрила фильтровали, промывали 2-пропанолом (20 см³) и водой (3×20 см³),сушили при 70 °С. Кристаллизацию

проводили из смеси этанол: ДМФА (10:1 об.). Выход продукта составил 70-73 % от теории. Суммарный выход на двух стадиях составлял 52-62 %.

4-амино-5-феноксифталонитрилы 4(b-c) (общая методика) получали двустадийным методом. На первой стадии и колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 2.52 г (0.01 моль) БНФН, (0.01 моль) фенола и 30 см³ ДМФА. После растворения реагентов при интенсивном перемешивании к реакционной смеси прибавляли раствор 1.56 г (0.01 моль) K₂CO₃ в 10 см³ воды. Реакционную массу перемешивали при 85...90 °С в течение 1.0 ч и охлаждали до 5...10 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °С. Выход на первой стадии составлял 85...93 % от теории. На второй стадии проводили восстановление нитрогруппы по методике аналогичной второй стадии получения 4,5-диаминофталонитрила. Выход на второй стадии составлял 75-80 % от теоретического. Суммарный выход по двум стадиям составлял 65-75 % от теории.

Остальные реагенты, вещества и растворители реактивные марки Ч, ЧДА или ХЧ коммерчески доступные.

Карбонат калия прокаливали при 300°С, измельчали и фракционировали с помощью сит [40].

Диангидриды перекристаллизовывали из уксусного ангидрида и сушили под вакуумом по 70 °С.

Растворители для исследований очищали согласно рекомендациям [41].

3.2. Методики синтеза промежуточных и целевых продуктов

4-(4-[(2-Гидроксиэтил)этиламино]фенилазо)-5-(4-трет-бутилфенокси)фталонитрил 13ba. В стакане емкостью 50 мл растворяли 6,1 г (0,021 моль) 4-амино-5-(4-трет-бутилфенокси)фталонитрила в 20 мл смеси ледяной уксусной кислоты и концентрированной соляной в соотношении 80:20 об и затем при активном перемешивании прикапывают раствор 1,5 г

NaNO₂ (0,0217 моль) в 4-5 мл воды. После прибавления всего раствора NaNO₂ реакционную смесь выдерживают 5 мин. и затем быстро фильтруют под вакуумом. Получают прозрачный, слегка желтоватый раствор соли диазония. Полученный раствор соли диазония затем прибавляют при перемешивании к раствору 3,5 г *N,N*-(2-гидроксиэтил)этиланилина (0,021 моль) в 20 мл уксусной кислоты. При этом следят, чтобы температура реакционной смеси не превышала -5 °С. Затем перемешивают ещё 3-4 ч при -5 °С и после этого смесь оставляют на 12 ч при температуре около 0 °С. Затем реакционную смесь подщелачивают до pH=7, осадок отфильтровывают и промывают на фильтре водой. После перекристаллизации из спирта получают 7,3 г 4-(4-[(2-гидроксиэтил)этиламино]фенилазо)фталонитрила (75% по аминифталонитрилу).

4-(4-[бис-(2-Гидроксиэтил)амино]фенилазо)-5-(4-трет-бутил-фенокси)фталонитрил 13bb, 4-(4-[(2-Гидроксиэтил)этиламино]-фенилазо)-5-(3,5-диметилфенокси)фталонитрил 13ca, 4-(4-[бис-(2-гидроксиэтил)-амино]фенилазо)-5-(4-трет-бутил-фенокси)фталонитрил получали по методике аналогичной 4-(4-[(2-Гидроксиэтил)этиламино]фенилазо)-5-(4-трет-бутил-фенокси)фталонитрилу 13ba. Выход целевых продуктов составлял 75-80%.

4-[9-(2-гидроксиэтил)-9*H*-карбазол-2-илазо]фталонитрила 15b. В стакане емкостью 50 мл растворяли 3,0 г (0,021 моль) 4-аминофталонитрила в 5 мл ДМФА, затем при активном перемешивании разбавляют в 3 раза водой, при этом амин выпадает в виде тонкой суспензии. В охлаждающей бане со льдом к полученной суспензии добавляют 6 мл конц. HCl и затем при активном перемешивании прикапывают раствор 1,5 г NaNO₂ (0,0217 моль) в 3-4 мл воды. После прибавления всего раствора NaNO₂ реакционную смесь выдерживают 5 мин. и затем быстро фильтруют под вакуумом. Получают прозрачный, слегка желтоватый раствор соли диазония. Полученный раствор затем прибавляли к раствору 4,4 г (0,021 моль) 2-карбазол-9-илэтанола в 13 мл ТГФ. Реакционную массу при перемешивании в течение 4 часов

продувают азотом и следят, чтобы температура не превышала -5 °C. Затем реакционную массу разбавляют в 3 раза водой и отфильтровывают. Примесь 4-гидроксифталонитрила отмывают дробным осаждением. Для этого насыщенный раствор продукта в ДМФА при перемешивании приливают в 1% раствор гидроксида натрия. Осадок отфильтровывают. Процедуру повторяют 2 раза. Затем осадок промывают 100 мл воды и сушат при температуре 70 °C. Получили 4,6 г (81%) 4-[9-(2-гидроксиэтил)-9*H*-карбазол-2-илазо]фталонитрила.

4-(9*H*-карбазол-2-илазо)фталонитрила 15a получали по методике аналогичной **4-[9-(2-гидроксиэтил)-9*H*-карбазол-2-илазо]фталонитрилу 15b**. Выход целевого соединения составлял 42 %.

2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин-6,7-дикарбонитрил 11. В колбу, снабжённую мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 1,58 г (0,01 моль) 4,5-диаминофталонитрила, 3,68 г (0,01 моль) 1,2-бис-(4-бромфенил)этан-1,2-диона, 10 см³ ледяной уксусной кислоты и 10 см³ ТГФ. Реакционную массу перемешивали при 85...90 °C в течение 4,0 ч и охлаждали до 5...10 °C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 2-пропанолом (50 см³), водой (3×50 см³) и сушили при 70 °C. Выход на первой стадии составлял 88 % от теории.

2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин получали по методике аналогичной **2,3-бис-(4-бромфенил)хиноксалин-6,7-дикарбонитрил 11**. Выход целевого продукта составлял 89%.

(Ацетиламиногидроксифенилазо)фталонитрил 6(a-b) (общая схема). В стакане емкостью 50 мл растворяли 1,43 г (0,01 моль) 4-аминофталонитрила в 1 см³ ДМФА, затем при активном перемешивании разбавляют в 3 раза водой, при этом амин выпадает в виде тонкой суспензии. В охлаждающей бане со льдом к полученной суспензии добавляют 3 см³ конц. HCl и затем при активном перемешивании прикапывают раствор 0,76 г NaNO₂ (0,011 моль) в 2 см³ воды. После прибавления всего раствора NaNO₂ реакционную смесь выдерживают 5 мин. и затем быстро фильтруют под

вакуумом. Получают прозрачный, слегка желтоватый раствор соли диазония. Полученный раствор затем прибавляли к раствору 1,51 г (0,01 моль) *N*-(гидроксифенил)ацетамида в 5 см³ 40 % раствора ацетата натрия. Реакционную массу при перемешивании в течение 4 часов, так чтобы температура не превышала -5 °С. Затем реакционную массу разбавляют в 3 раза водой и отфильтровывают. Чистоту полученного соединения проверяют методом ТСХ. При необходимости проводят очистку дробным осаждением. Для этого насыщенный раствор продукта в ДМФА при перемешивании приливают в 0,5 % раствор карбоната натрия. Осадок отфильтровывают. Процедуру повторяют 2 раза. Затем осадок промывают 100 мл воды и сушат при температуре 70 °С. Получили 2,5-2,6 г (83-86%) целевого (ацетиламиногидроксифенилазо)фталонитрила.

(Аминогидроксифенилазо)фталевая кислота 8(a-b) (общая схема). В колбе растворяли 4,48 г (0.08 моль) КОН в 2,3 см³ воды и приливали 2,3 см³ СН₃ОН. Затем к получившемуся раствору добавляли 2,44 г (0.008 моль) (ацетиламиногидроксифенилазо)фталонитрила. Реакционную массу перемешивали при 90...95°С в течение 10 ч, охлаждали до 20...25°С и фильтровали. Полученный фильтрат подкисляли уксусной кислотой до pH=5; выпавший при этом осадок отфильтровывали, промывали 5% раствором уксусной кислоты (10 см³), водой (3×10 см³) и сушили при 70 °С. Выход целевых продуктов составлял 72-75 %.

***N,N'*-бис-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидроизобензофуран-5-илокси)фенил]-пирромилиновый диимид 3аа.** В колбу снабжённую мешалкой загружали 1,27 г (0,006 моль) диангирида пиромеллитовой кислоты (ПМДА) и 40 см³ ДМА. После полного растворения диангирида к смеси добавили 4,23 г (0,012 моль) 3-АФФК. Процесс вели при комнатной температуре. После полного растворения обоих соединений к смеси добавили циклизующую смесь, состоящую из 11 мл уксусного диангирида и 8,08 г пиридина. Через 24 часа смесь фильтровали, однократно промывали

ацетоном. Затем полученный диангидрид сушили в вакууме. Выход целевого продукта составлял 68% от теории.

Диангидриды бис-имидофенокситетракарбоновых кислот (общая схема). В колбу снабжённую мешалкой загружали 4,23 г (0,012 моль) АФФК и 8,5 см³ пиридина. После полного растворения аминокислоты в реакционной массе придавливали 0,006 моль диангидрида. Через 30 минут вязкость раствора сильно возрастала, и прибавляли 5,5 см³ диоксана. Процесс вели при комнатной температуре. После полного растворения обоих соединений (но не менее 1,5 часов) к смеси добавили 11 см³ уксусного диангидрида. Реакционную массу активно перемешивали при комнатной температуре в течение 8 часов. После этого образовавшийся осадок фильтровали, промывали 2×5 см³ диоксана и сушили в вакууме. Выход целевых продуктов составлял 67-76% от теории.

3.3. Строение и чистота синтезированных соединений

3.3.1. Хроматография

Жидкостную хроматографию использовали для определения степени чистоты полученных соединений. Жидкостную хроматографию образцов синтезированных соединений проводили на приборе “Милихром-2” с УФ-детектором, длина волны 254 нм, неподвижная фаза - “Нуклеосил С-18” с размером зерен 5 мкм, размером колонки 2×64 мм, подвижная фаза ацетонитрил-вода (80:20) при скорости потока 70 мкл/мин.

Тонкослойная хроматография также использовалась для определения индивидуальности полученных соединений. Тонкослойную хроматографию проводили на пластинках Silufol 254 UV с использованием, как правило, универсального элюента – смеси петролейный эфир – бензол – ацетон – уксусная кислота – 10:5:10:0.5 (%об.).

3.3.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование по ангидридной и аминогруппе использовалась для определения содержания непрореагировавших реагентов в реакциях ацилирования аминов. Анализ проводился на приборе рН-673 при включенной мешалке с использованием стеклянного и хлорсеребряного электродов. Объём раствора титранта, израсходованный на титрование определялся графически из кривых титрования. Погрешность метода в различных определениях составляла $\pm 3...8$ % от полученных значений измеряемых величин.

3.3.3. Спектроскопия

ИК-спектры записывали на приборе Фурье RX-1 PerkinElmer в диапазоне $700-4000\text{ см}^{-1}$. Анализируемые вещества находились в виде суспензии в вазелиновом масле. Отнесение полос поглощения проводили согласно имеющимся литературным данным.

Спектры ЯМР регистрировали на приборе “Bruker DRX-500” и “Bruker MSL-300” для растворов в DMCO-d_6 или CDCl_3 при 25°C . В качестве эталона для отсчёта химических сдвигов использовали сигналы остаточных протонов растворителя в протонных спектрах ($\delta\text{H}2.50$ м.д. или $\delta\text{H}7.26$ м.д. соответственно) или сигнал DMCO-d_6 в углеродных спектрах ($\delta\text{C}39.5$ м.д.) или в качестве маркера использовали сигнал тетраметилсилана (ИОХ РАН г.Москва). Для съёмки двумерных спектров использовались стандартные методики фирмы Bruker. Время смешивания в NOESY-спектрах составляло 0.3 сек.

Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре «FINNIGAN MAT.INCOS 50» при ионизационном напряжении электронов 70 эВ и температуре в камере ионизации $100 - 220^\circ\text{C}$ (ИОХ РАН г. Москва).

3.3.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ проводился в ИНЭОС РАН г. Москва.

Экспериментальные интенсивности отражений измеряли на дифрактометре SMART APEX2 CCD ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha)=0.71073\text{\AA}$ графитовый монохроматор, ω -сканирование) при 100°K. Обработку исходных массивов измеренных интенсивностей проводили по программе APEX2. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F2hkl. Атомы водорода помещали в геометрически рассчитанные положения и уточняли с использованием модели наездника $U_{\text{iso}}(\text{H})=nU_{\text{eq}}(\text{C})$, где $n=1.5$ для атомов углерода метильных групп, $n=1.2$ для остальных атомов C. Расшифровку и уточнение структур проводили по программе SHELXTL.

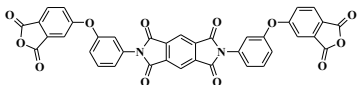
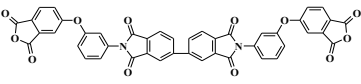
3.3.5. Температура плавления

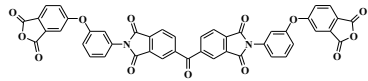
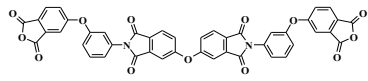
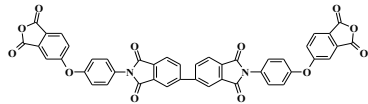
Температуру плавления определяли по ГОСТ18995.4-73 на приборе PGHS 30 A/G (ГДР).

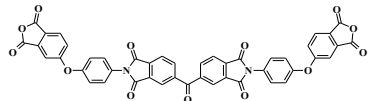
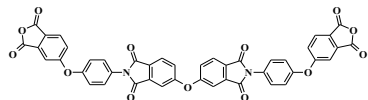
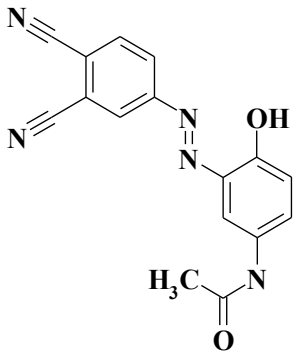
3.4. Идентификация синтезированных соединений

Константы синтезированных соединений приведены в таблице 8.

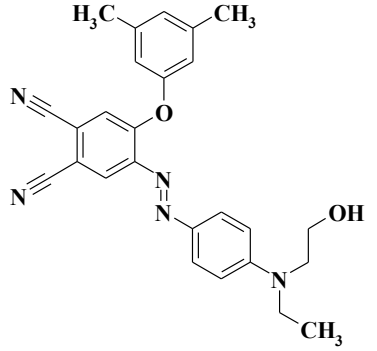
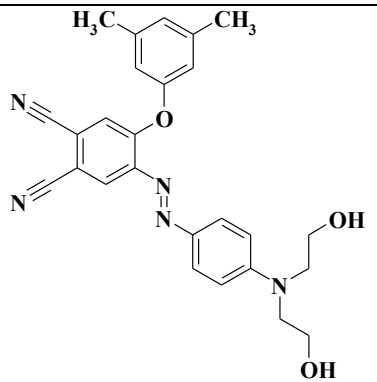
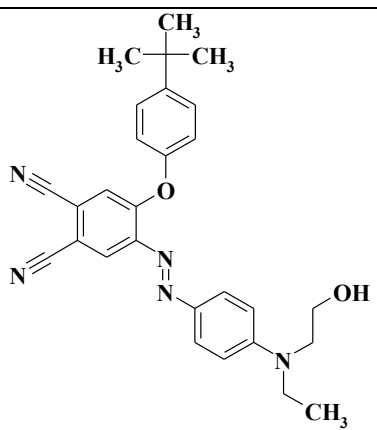
Таблица 8 – Константы синтезированных соединений

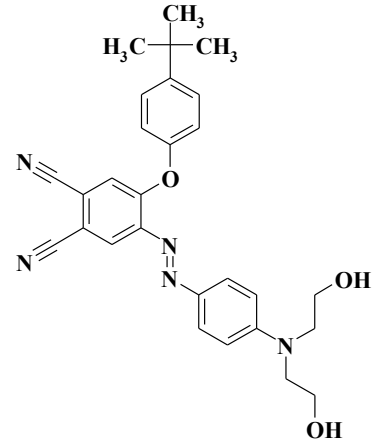
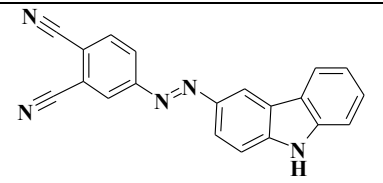
№	Соединение (формула)	Т пл., °С	ИК-спектр, ν , см ⁻¹	ПМР-спектр, δ , м.д., J, Гц	Другие методы
1	2	3	4	5	6
1		>250	1856, (1712) (C=O анг) 1773, (1712) (C=O имид) 1601, 1486 (Сар-Сар) 1290, 1068 (Сар-О-Сар)	7.19-7.32 (м, 8H); 7.37-7.44 (м, 2H); 7.65 (т, 2H, J=8.1); 7.76-7.84 (м, 2H); 8,36 (с, 2H)	Спектр ЯМР ¹³ С (ДМСО- d ₆ , δ , м.д.): 168.32; 167.54; 165.22; 158.51; 155.44; 137.02; 136.41; 133.11; 131.44; 130.65; 126.69; 123.33; 119.39; 118.25; 117.91; 117.33
2		>250	1850, (1717) (C=O анг) 1775, (1717) (C=O имид) 1589 (Сар-Сар) 1276, 1072 (Сар-О-Сар)	7.17-7.32 (м, 8H) 7,36 (d, 2H, J=7,7) 7,61 (t, 2H, J=8.1) 7,80 (d, 2H, J=9.2) 8,05 (d, 2H, J=7,3) 8,29-8,42 (м, 4H)	Спектр ЯМР ¹³ С (ДМСО- d ₆ , δ , м.д.): 168.35; 167.56; 166.42; 158.60; 155.35; 149.11; 144.41; 136.95; 136.55; 133.53; 132.71; 131.44; 130.58; 126.69; 124.28; 123.47; 122.38; 119.38; 118.52; 117.41

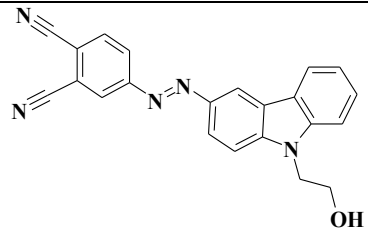
1	2	3	4	5	6
3		>250	1849, (1716) (C=O анг) 1774, (1716) (C=O имид) 1594 (Сар-Сар) 1249 (Сар-СО-Сар) 1277, 1079 (Сар-О-Сар)	-	Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 193.39; 168.31; 167.62; 166.04; 158.52; 155.39; 141.65; 136.46; 135.84; 134.75; 133.33; 131.88; 131.49; 130.61; 126.63; 123.97; 123.44; 119.50; 119.37; 118.43; 117.33
4		>250	1850, 1721 (C=O анг) 1776, 1716 (C=O имид) 1590 (Сар-Сар) 1279, 1075 (Сар-О-Сар)	7.18 (m, 6H); 7.44 (d, 2H, J=7,4); 7.57-7.67 (m, 8H); 8.00-8.14 (m, 4H)	Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 168.18; 167.38; 166.18; 160.76; 158.63; 154.64; 148.95; 136.40; 134.40; 131.54; 129.19; 128.00; 127.10; 126.49; 126.02; 124.90; 124.05; 119.89; 119.25; 117.22
5		>250	1854, (1716) (C=O анг) 1780, (1716) (C=O имид) 1604 (Сар-Сар) 1254, 1090 (Сар-О-Сар)	-	Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 168.68; 167.85; 166.89; 163.85; 162.80; 159.14; 154.12; 136.81; 134.48; 134.14; 131.87; 129.85; 128.51; 126.81; 125.28; 124.58; 122.70; 121.02; 120.38; 119.66

6		>250	1853, (1710) (C=O анг) 1778, (1710) (C=O имид) 1596, 1509 (Сар-Сар) 1234 (Сар-СО-Сар) 1264, 1076 (Сар-О-Сар)	-	Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 193.29; 168.20; 167.38; 166.17; 162.48; 162.35; 158.61; 141.56; 136.34; 135.72; 134.68; 134.04; 131.81; 127.86; 124.89; 123.82; 119.91; 119.28; 117.16
7		>250	1850, (1720) (C=O анг) 1776, (1720) (C=O имид) 1599, 1507 (Сар-Сар) 1275, 1075 (Сар-О-Сар)	-	Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ , м.д.): 168.64; 167.85; 166.62; 163.66; 162.78; 158.94; 154.63; 136.81; 134.49; 134.12; 133.83; 131.83; 131.22; 126.94; 125.62; 125.33; 124.62; 123.68; 122.72; 119.35
8		212-213	3382 (ν NH); 3122 (ν OH); 2729 (δ OH); 2225 (ν CN); 1669, 1544 (ν C=O); 1613 (ν N=N); 1601 (Сар-Сар); 1544 (δ NH)	2.0 (s, 3H); 7.1 (d, 1H, $J=8.9$); 7.6 (dd, 1H $J_1=8.9$, $J_2=2.6$); 8.0 (d, 1H, $J=1.5$); 8.3 (d, 1H, $J=8.4$); 8.4 (dd, 1H $J_1=8.4$, $J_2=1.5$); 8.8 (d, 1H, $J=2.6$); 9.9 (s, 1H); 10.5 (s, 1H)	-

9		201-202	3380 (ν NH) 3124 (ν OH) 2738 (δ OH) 2232 (ν CN) 1659, 1544 (ν C=O) 1590 (ν N=N) 1562 (δ NH) 1616 (Cap-Cap)	2.3 (s, 3H); 6.6 (dd, 1H J ₁ =9.0, J ₂ =2.6); 7.8 (d, 1H J=9.0); 7.9 (d, 1H J=2.6); 8.3 (d, 1H J=8.4); 8.4 (dd, 1H, J ₁ =8.4, J ₂ =2.0); 8.7 (d, 1H J=2.0); 10.2 (s, 1H); 10.9 (s, 1H)	-
10		207-208	3550, 3214 (ν OH); 3404, 3303 (ν NH); 2718, 2585 (δ OH); 1617 (ν C=O); 1592 (ν N=N); 1503, 1455 (Cap-Cap)	6.1-6.3 (m, 2H); 7.3-7.5 (br. s, 4H); 7.6 (d, 1H J=8.6); 7.9 (d, 1H J=7.8); 8.0 (d, 1H J=8.6); 8.2 (s, 1H); 10.2 (br. s, 1H)	-
11		>250	1586, 1488 (C _{ap} -C _{ap}); 1070 (ν C-Br)	7.44 (d, 4H J=8.5); 7.62 (d, 4H J=8.5); 7.91 (dd, 2H, J ₁ =9.5, J ₂ =3.0); 8.4 (dd, 2H, J ₁ =9.5, J ₂ =3.0)	-
12		>250	2233 (ν CN); 1586, 1484 (C _{ap} -C _{ap}); 1070 (ν C-Br)	7.50 (d, 4H J=8.5 Γ _{II}); 7.60 (d, 4H J=8.5 Γ _{II}); 8.95 (s, 2H);	-

13		209-211	3422 (О-Нвал.) 2234 (CN вал.) 1601, 1507 (C _{ар} -C _{ар}) 1547 (N=N вал.) 1272, 1120 (Ar-O-Ar вал.асим.) 1062(C-ОН вал.)	2.26 (с, 6H) 3.59 (с, 9H) 4.85 (с, 1H) 6.78 (с, 2H) 6.83-6.9 (m, 3H) 7.66 (д, 2H, J=8.2) 7.75 (с, 1H) 8.16 (с, 1H)	-
14		215-217	3203 (О-Нвал.) 2233 (CN вал.) 1600, 1503 (C _{ар} -C _{ар}) 1545 (N=N вал.) 1270, 1121 (Ar-O-Ar вал.асим.) 1064(C-ОН вал.)	2.30 (с, 6H, CH3) 3.54-3.67 (м, 8H, CH2) 6.76 (с, 2Hар) 6.79 (д, 2Hар) 6.82 (с, 1Hар) 7.59 (с, 1Hар) 7.68 (д, 2Hар) 8.13 (с, 1Hар)	λ _{макс} = 497 нм
15		196-198	3430 (О-Нвал.) 2234 (CN вал.) 1599, 1509 (C _{ар} -C _{ар}) 1552 (N=N вал.) 1255, 1143 (Ar-O-Ar вал.асим.) 1068(C-ОН вал.)	1,2 (s, 3H) 1,3 (s, 9H) 3.4-3,7 (m, 6H) 4,8 (t, 1H, J=5,3) 6,8 (d, 2H, J=8.7) 7,1 (d, 2H, J=8.1) 7,4 (d, 2H, J=8.1) 7,6 (s, 1H) 7,7 (d, 2H, J=8.7) 8,1 (s, 1H)	-

16		224-226	3196(O-H вал.) 2232 (CN вал.) 1601, 1513 (C _{ар} -C _{ар}) 1552 (N=N вал.) 1253, 1141 (Ar-O-Ar вал. асим.) 1066(C-OH вал.)	4,7 (s, 2H) 8,1 (s, 1H) 7,5 (s, 1H) 7,1 (d, 2H, J=8.5) 7,4 (d, 2H, J=8.5) 7,6 (d, 2H, J=8.9) 6,8 (d, 2H, J=8.9) 1,3 (s, 9H) 3.5..3,7 (m, 8H)	λ _{макс} = 500 нм.
17		246-248	3310 (NH вал.) 2229 (CN вал.) 1605, 1501 (C _{ар} -C _{ар}) 1448 (N=N вал.)	11.9 (s, 1H) 7.58 (d, 1H, J=7.9) 7.28 (t, 1H, J=7.9) 7.49 (t, 1H, J=7.9) 8.32 (d, 1H, J=7.9) 7.67 (d, 1H, J=8.8) 8.08 (dd, 1H, J ₁ =8.8, J ₂ =1.8) 8.50 (d, 1H, J=1.8) 8.84 (d, 1H, J=1.7) 8.28 (d, 1H, J=8.76) 8.27 (dd, 1H, J ₁ =8.76, J ₂ =1.7)	Данные масс-спектрометрии: M ⁺ 321(m/z)

1	2	3	4	5	6
18		235-237	3517 (O-H вал.) 2231 (CN вал.) 1595, 1479 (C _{ар} -C _{ар}) 1437 (N=N вал.)	8.1 (d, 1H, J=8.8) 7.8 (d, 1H, J=8.8) 8.4 (s, 1H) 8.2..8.3 (m, 3H) 7,3 (t, 1H, J=7,4) 7.5 (t, 1H, J=7.4) 4.5 (br. s, 2H) 3.9 (br. s, 2H) 5.0 (s, 1H) 8.8 (s, 1H) 7.7 (d, 1H, J=8.1 Hz)	-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования реакции взаимодействия 3-АФФК с коммерчески доступными диангидами, по результатам которых разработан эффективный одnoreакторный метод синтеза новых, ранее не описанных в литературе диангидридов бис-имидофенокситетракарбоновых кислот – мономеров для сополиэфиримидов регулярной структуры. Показано, что максимальные выходы целевых продуктов достигаются при проведении реакции при комнатной температуре в смеси пиридин/диоксан, с использованием циклизующей системы пиридин/уксусный ангидрид.
2. Изучена реакция азосочетания хлорида 3,4-дицианобензолдiazония с ацетамидофенолами. Установлено, что наилучшими условиями проведения реакции является буферный раствор с pH 5-6. Доказано, что при азосочетании хлорида 3,4-дицианобензолдiazония с *N*-(3-гидроксифенил)ацетамидом с высокой селективностью образуется продукт *n*-замещения (по отношению к гидроксигруппе). На основании полученных результатов был разработан метод синтеза мономеров АВ-типа, содержащих азогруппу.
3. На основании результатов исследований реакции конденсации *o*-фенилендиаминов с дибромфенилсодержащим α -дикетоном было показано, что наибольший выход продукта реакции 4,5-диаминофталонитрила с 1,2-бис-(4-бромфенил)этан-1,2-дион достигается при кипячении реагентов в смеси уксусная кислота:ТГФ (1:1 об.). Полученные результаты легли в основу усовершенствованного метода синтеза дицианодибромфенилсодержащих хиноксалинов.
4. Проведенные исследования реакции азосочетания хлорида 4,5-дициано-2-арилоксибензолдiazония с различными замещенными анилинами показали, что наибольшие выходы целевых продуктов достигаются при проведении реакции в среде уксусной кислоты при температуре -5..-10 °C. В реакции азосочетания 3,4-дицианобензолдiazония с малорастворимыми в воде производными карбазола показана эффективность использования 33 %-ного водного ТГФ в

качестве растворителя. Полученные результаты были положены в основу разработанных методов синтеза фталонитрилов-азохромофоров.

5. Совместные исследования, проведенные с ИСПМ РАН им. Н.С. Ениколопова и ИВС РАН, позволили определить круг замещенных фталонитрилов и их производных наиболее перспективных для создания высокомолекулярных термостойких полиэфиримидов, а также полимерных материалов с электрооптическими, электролюминесцентными, и нелинейно-оптическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sonnett, J. M. Chemistry and Kinetics of Polyimide Formation. in Polyimides: Fundamentals and Applications / J. M. Sonnett, T.P.Gannett; Ed. by Ghosh Malay K., Mittal K.L. – New York: Marcel Dekker, 1996. – 912 p.
2. Бессонов, М. И. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М. И. Бессонов, , М. М. Котон, В. В. Кудрявцев, Л. А. Лайус. – Л.: Наука, 1983. – 328 с.
3. Выгодский, Я.С. Формирование линейных и трехмерных полимеров полициклизацией / Я.С. Выгодский, В.А. Панкратов//Успехи химии. – 1992. – Т. 61. Вып. 10. – С. 1864-1882.
4. Виноградова, С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. / С.В. Виноградова, В.А. Васнев – М.: Наука, 2000. – 377 с.
5. Ардашников, А.Я. Равновесный характер реакции ангидридов ароматических кислот в аминами и его роль в синтезе полиимидов / А. Я. Ардашников, И.Е. Кардаш, А.Н. Праведников // Высокомолекулярные соединения. – 1971. – А13. – С.1863.
6. Нечаев, П.П. О механизме образования и распада полиимидов / П.П. Нечаев, Я.С. Выгодский, Г.Е. Заиков, С.В. Виноградова // Высокомолекулярные соединения. – 1976. – А18. – С.1667.
7. Dine-Hart, R.A. Preparation and Fabrication of Aromatic Polyimides / R.A. Dine-Hart, W.W. Wright // Journal of Applied Polymer Science. – 1967. – V.11. №5 – P.609-627.
8. Kreuz, J.A. Studies of thermal cyclizations of polyamic acids and tertiary amine salts / J.A. Kreuz, A.L. Endrey, F.P. Gay, C.E. Sroog // Journal of Polymer Science, Part A1.-1966.-4.-P.2607.
9. Pat. 3.179.630 US, IPC: C08G73/10 Process for preparing polyimides by treating polyamide-acids with lower fatty monocarboxylic acid anhydrides / Endrey A.L. (USA) DU PONT – 20.04.1965.

10. Pat. 3.179.632 US, IPC: C08G73/10 Process for preparing polyimides by treating polyamide-acids with aromatic monocarboxylic acid anhydrides / Hendrix W.R. (USA) DU PONT – 20.04.1965
11. Праведников, А.Н. Некоторые закономерности синтеза термостойких гетероциклических полимеров. / А.Н. Праведников, И.Е. Кардаш, Н.П. Глухоедов, А.Я. Ардашников // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – А15, №2. – С. 349-359.
12. Кардаш, И.Е. К вопросу о роли равновесности реакции образования полиамидокислот в процессе их термической циклизации в растворе. / И.Е. Кардаш, А.Я. Ардашников, С.В. Лавров, А.Н. Праведников // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1979. – № 9. – С. 2155.
13. Выгодский Я.С. Исследование в области синтеза и свойств кардовых полиимидов: дис...докт. хим. наук:02.00.06 / Выгодский Яков Семенович. – М., 1980.
14. Kuznetsov, A.A. One-pot Polyimide Synthesis in Carboxylic Acid Medium / A.A. Kuznetsov // High Performance Polymers. – 2000. – Vol.12. – P.445.
15. Farrissey, W.J. Polzmer Foams / W.J. Farrissey, J.S. Rose, P.S. Carleton// Polymer Preprints. – 1968. – Vol. 9. – P.1581.
16. Farrissey, W.J. Preparation of a polyimide foam / W.J. Farrissey, J.S. Rose, P.S. Carleton // Journal of Applied Polymer Science. – 1970 – Vol. 14. – P.1093.
17. Meyers, R.A. A Novel Condensation Polymerization / R.A. Meyers // Polymer Preprints. - 1969. – Vol. 10. – P.186.
18. Alwino, W.M. Polyimides from diisocyanates, dianhydrides and tetracarboxylic acids / W.M. Alwino, L.E. Edelman // Journal of Applied Polymer Science. – 1975. – Vol. 19. – P.2961.
19. Ghatle, N.D. Polyimides from diisocyanates and dianhydrides / N.D. Ghatle, U.P. Mulik // Journal of Polymer Science. – 1980. – Vol. 18. – P.1905.
20. Khune, G.D. Preparation and properties of polyimides from diisocyanates / G.D. Khune // Journal of Macromolecular Science. – 1980. – A14. – P.687.

21. Vygodskii, Ya.S. Ionic Liquids as Novel Reaction Media for the Synthesis of Condensation Polymers. / Ya.S. Vygodskii, E.I. Lozinskaya, A.S. Shaplov // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – Vol. 23. – P. 676-680.
22. А.с. 477155 СССР, МКИ C07D209/48. Способ получения *N*-замещенных моно- или диимидов ароматических ди- или тетракарбоновых кислот / Архипова И.А. (СССР). – опубл. 15.07.1976, Бюл. №26
23. А.с. 505629 СССР, МКИ C07D209/48. *N,N'*-Бис-(4-бензилил)-нафтилимид и способ его получения. / Коршак В.В. (СССР) – опубл. 05.03.1976, Бюл. №9.
24. А.с. 584768 СССР, МКИ C07D209/48. Способ получения биснитрофталимидов / Тору Такекоси (США). – опубл. 15.12.1977, Бюл. №46
25. Дорогова, Н.К. Некоторые функциональные производные *N*-ариленимидовполикарбоновых кислот. / Н.К. Дорогова, Л.М. Соловьева, Г.С. Миронов, Т.П. Филиппова // *Изв. вузов. Хим. и хим. тех.* – 1989 – Вып. 25, №4. – С. 415-418.
26. Wrasidlo, W. Aromatic polyimide-co-amides. I / W. Wrasidlo, M.J. Augl // *Journal of Polymer Science. A-1.* – 1969. – Vol. 7, is. 1. – P. 321-332
27. Евсеев, А.К. Упругость ориентированных полипирометиллитимидов / А.К. Евсеев, А.М. Дубнова, Л.Н. Коржавин, Ю.Н. Панов, Н.Р. Прокопчук, Ф.С. Флоринский, С.Я. Френкель// *Высокомолекулярные соединения. Сер.Б.* – 1979. – Т.21, №7. – С.485-489
28. Архипова, И.А. Исследование реакции аминолита циклических имидовароматических кислот аминами / И.А. Архипова, Б.А. Жубанов, И.С. Колодина // *Ж. орган. Химии.* – 1975. – Т.11, №11. – С.2336-2340
29. Гусинская, В.А. Некоторые азотсодержащие производные 3,4,4'-бензофенонтрикарбоновой кислоты / В.А. Гусинская, Т.В. Батракова, К.А. Романкова // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* – 1975. – №9. С.2098-2099
30. Миронов, Г.С. Явление конкурентного ингибирования и другие закономерности реакции бензоилирования о-ксилола / Г.С. Миронов, Т.Н.

Тимошенко, М.И. Фарберов, Г.Т. Крюкова, Н.С. Пучина // Ж. орган. химии. – 1972. – №8. – С. 600-602

31. Ferstandig, L.L. Molecular Complexes of Pyromellitic Dianhydride / L.L. Ferstandig, W.G. Toland, C.D. Heaton // J. Amer. Chem. Soc. – 1961, Vol. 83 is. 5. – P.1151-1155

32. Frost L.W. Spontaneous degradation of aromatic polypromellitic acids / L.W. Frost, I. Kesse // J. Appl. Polym. Sci. – 1964. – Vol. 8, is. 3. – P. 1039-1051

33. Дауэнгауэр, С.А. Комплексы пиромеллитдианиловой кислоты с апротонными растворителями / С.А. Дауэнгауэр, Ю.Н. Сазанов, Л.А. Шибает, Т.М. Булина // Изв. АН СССР, сер. Хим. – 1984. – №8. – С. 1784-1788

34. Yeganeh, H. Synthesis and properties of novel diisocyanate based optically active polyimides / H. Yeganeh, B. Tamami, I. Ghazi // Eur. Polym. J. – 2002. – Vol. 38. – P.2179-2185

35. Abadie, M.J.M. Polyimides and other high temperature polymers. / M.J.M. Abadie, B. Sillon. – Amsterdam: Elsevier; 1991. – 363 p.

36. Ghosh, M.K. Polyimides: fundamentals and applications. / M.K. Ghosh, K.L. Mittal. – New York: Marcel Dekker; 1990. – 576 p.

37. Агрономов, А.Е. Избранные главы органической химии / А.Е. Агрономов – М.: «Химия», 1990 – 560 с.

38. Робертс, Д. Основы органической химии. Кн. 2: Пер. с англ / Д. Робертс, М. Касерио; под ред. А. Н. Несмеянова – М.: Мир, 1978 – 888 с.

39. Моррисон, Р. Органическая химия: Пер. с англ. / Р. Моррисон, Р. Бойд; под ред. И. К. Коробициной – М.: Мир, 1974 – 1132 с.

40. Терней, Л. Современная органическая химия. В 2 т. Т. 2: Пер. с англ. / Л. Терней; под ред. Н. Н. Суворова – М.: Мир, 1981. – 651 с.

41. Фьюэон, Р. Реакции органических соединений. Пер. с англ. / Р. Фьюэон; под ред. И. Ф. Луцетко. – М.: Мир, 1966. – 645 с.

42. Цоллингер, Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем./ Г. Цоллингер; под ред. Б. А. Порай-Кошица – Л.: ГНТИХЛ. – 363 с.

43. Потапов, В.М. Органикум. Практикум по органической химии. В 2 т. Т. 2 / В.М. Потапов, С.В. Понаморёв – Мир, 1979. – 442 с.
44. Беккер, Г. Введение в электронную теорию органических реакций; Пер. с нем. / Г. Беккер; под ред. В. М.. Потапова. – М.: Мир, 1977. – 658 с.
45. Степанов, Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов – М: Химия, 1984. – 592 с.
46. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии. В 2 кн. Кн. 2. / А.Н. Несмеянов, И.А. Несмеянов – М.: Химия, 1974. – 744 с.
47. Порай-Кошиц, Б.А. Азокрасители. / Б.А. Порай-Кошиц – Л.: Химия, 1972. – 159 с,
48. Swati Synthesis, characterization and antimicrobial screening of some azo compounds / Swati, Ginni, R. Karnawat, I.K. Sharma, P.S. Verma // Int. J. of Appl. Biol. and Pharm. Tech. – 2011. – Vol. 2. Is. 2. – P. 332-338
49. Saunders, K.H. The aromatic diazo-compounds and their Technical applications. 2nd Ed. / K.H. Saunders – London: Edward Arnold & Co, 1949 – 442 p.
50. Oakes, J. Kinetic investigations of azo dye oxidation in aqueous media / J. Oakes, P. J. Gratton // Chem. Soc., Perkin Trans 2. – 1998. – p. 1857-1864
51. Yoshino, J. Synthesis of the most intensely fluorescent azobenzene by utilizing the B–N interaction / J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima // Chem. Commun. – 2007. – P. 559-561
52. Kocher, C. Novel Chromogenic Esters of *ortho*-Phenylazonaphthols / C. Kocher, C. Weder, P. Smith // Advance Functional Materials. – 2003. – Vol. 13. – P. 427-433
53. Omer Khayyam, R. New Directions in the Chemistry of Azo-compounds: a thesis for the degree of Master of Philosophy / Omer Khayyam Rasheed. – Manchester, 2011 – 189 p.
54. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Volume 99. Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. – Lyon. 2010. – 706 p.

55. Noureldin, A. N. A Novel Method. The Synthesis of Ketones and Azobenzenes Using Supported Permanganate / A. N. Noureldin, W. J. Bellegarde // Synthesis – 1999. – Vol. 6. – P. 939-942.
56. Wan-Xin Xue An Efficient Method of Solid-State Synthesis of Diazenecarboxamide Azo Compounds Using Active Manganese Dioxide Supported on Acidic Silica Gel / Wan-Xin Xue, Yong-Xiang Su, Jian-Ping Li // J. of the Chin. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 53. – P. 1199-1202
57. Starkov P. Application of Azomethine and Azo Compounds in the Synthesis of Nitrogen-Containing Compounds: Master's Thesis in Organic Chemistry / Starkov P. – Tartu, 2007 – 36 p.
58. Estibaliz, M. Synthesis of azobenzenes: the coloured pieces of molecular materials/ M. Estibaliz // Chem. Soc. Rev. – 2011. – Vol. 40. – P. 3835-3853.
59. Jirandehi, H.F. Synthesis of Some Aryl Azo-Compounds Under Mild Conditions / H.F. Jirandehi, A. Mobinikhaledi // Asian J. Chem. – 2010. – Vol. 22, №11. – P. 6851-6854
60. Лысков, В.Б. Хромофоры на основе замещённых 4-фенилазофталонитрилов для полимеров с нелинейными оптическими свойствами / В.Б. Лысков, О.В. Доброхотов, Г.И. Носова, А.В. Якиманский, В.В. Кудрявцев, И.Г. Абрамов // Изв. вузов. Хим. и хим. тех. – 2008. – Т. 51, вып. 8. – С. 86-87.
61. Лысков В.Б. Синтез и свойства аминифталонитрилов и продуктов на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Лысков Владислав Борисович. – Ярославль, 2010 – 123 с.
62. Абрамов, И.Г. Гетероциклические дикарбонитрилы на основе 4-бром-5-нитрофталонитрила / И.Г. Абрамов, А.В. Смирнов, М.Б. Абрамова, Р.С. Бегунов, Л.С. Каландадзе, О.В. Смирнова, В.В. Плахтинский // Изв. вузов. Хим. и хим. тех. – 2001. Т. 44, №6, С. 134-139
63. Титце, Л. Препаративная органическая химия / Л. Титце, Т. Айхер – М.: «Мир», 1999. – 399 с.
64. Балакирев, А.Е. / А.Е. Балакирев, Е.В. Кудрик, П.П. Шапошников // Ж.Ор. Хим. – 2002. – Т. 72, № 10. – С. 1715-1718.

65. He, W. Potent quinoxaline-Based inhibitors of PDGF receptor tyrosine kinase activity. Part 2: the synthesis and biological activities of RPR127963 an orally bioavailable inhibitor / W. He, M. R. Meyers, B. Hanney, A. Spada, G. Blider, H. Galzeinski, D. AmiN, S. Needle, K. Page, Z. Jayyosi, H. Perrone // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2003, 13, 3097–3100;

66. Kim, Y. B. Synthesis and biological activity of new quinoxaline antibiotics of echinomycin analogues / Y.B. Kim, Y. H. Kim, J. K. Park, S.K. Kim // *Bioorg. Med. Chem. Lett* – 2004. – Vol. 14, Is. 2 – P.541–544.

67. Loriga, M. Quinoxaline chemistry. Part 15. 4-[2-Quinoxalyl-methylenimino]-benzoylglutamates and -benzoates, 4-[2-quinoxalylmethyl-N-methylamino]-benzoylglutamates as analogues of classical antifolate agents. Synthesis, elucidation of structures and in vitro evaluation of antifolate and anticancer activities / M. Loriga, S. Piras, G. Paglietti, M.P. Costi, A. Venturelli // *Il Farmaco* – 2003. – Vol. 58 – P. 51-61

68. Justin Thomas, K. R. Chromophore-Labeled Quinoxaline Derivatives as Efficient Electroluminescent Materials / K. R. Justin Thomas, V. MarappaN, T. L. JianN, C. Chang-Hao, T. Yu-ai // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17 – P. 1860-1866

69. Dailey, S. Synthesis and device characterisation of side-chain polymer electron transport materials for organic semiconductor applications / S. Dailey, J.W. Feast, R. J. Peace, R.C. Saga, S. Till, E.L. Wood // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 2238–2243.

70. O'BrieN, D. Use of poly(phenyl quinoxaline) as an electron transport material in polymer light-emitting diodes / D. O'BrieN, M.S. Weaver, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley. // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – Vol. 69. – P. 881–883.

71. Пат. 2235738 Российская Федерация, МПК C08G73/10. Одностадийный способ получения полиимидов на основе аминифеноксифталевых кислот / А.А. Кузнецов, П.В. Бузин, М.Ю. Яблокова, И.Г. Абрамов, А.В. Смирнов – опубл. 10.09.2004, Бюл. № 29.

72. Пат. 2258713 Российская Федерация, МПК C08G73/10. Одностадийный способ получения сополиимидов на основе

аминофеноксифталевых кислот / А.А. Кузнецов, П.В. Бузин, М.Ю. Яблокова, И.Г. Абрамов, А.В. Смирнов – опубл. 20.08.2005, Бюл. № 23.

73. Носова, Г.И. Ацилирование ароматических аминодикарбоновых кислот / Г.И. Носова, М.М. Котон, Н.В. Михайлова, Г.В. Любимова, В.М. Денисов // Известия АН СССР. – 1987. – С.1810

74. Кузнецов, А.А. Синтез полиимидов в расплаве бензойной кислоты: автореф. дисс. док. хим. наук: 02.00.06 / Александр Алексеевич Кузнецов. – Москва, 2009 – 36 с.

75. Ghosh, P. Green and selective protocol for synthesis of quinoxalines / P. Ghosh, A. Mandal // Adv. Appl. Sci. Res. – 2011. – Vol. 2 Is. 1. – P. 255-260

76. Karami, B. A facile synthesis of phenazine and quinoxaline derivatives using magnesium sulfate heptahydrate as a catalyst/ B. Karami, S. Khodabakhshi // J. Serb. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 76, Is. 9. – P. 1191-1198

77. Soleymani, R. Synthesis of Novel Aryl Quinoxaline Derivatives by New Catalytic Methods / R. Soleymani, N. Niakan, Shohretayeb, S. Hakimi // Orient. J. Chem. – 2012. – Vol. 28, Is. 1. – P. 687-701

78. Dhokte, A.O. Synthesis of Quinoxaline Derivatives at Room Temperature Using Magnetic Material Separated from Coal Fly Ash / A.O. Dhokte, M.A. Sakhare, M.K. Lande, B.R. Rabad // J. Kor. Chem. Soc. – 2013. – Vol. 57, Is. 1. - P. 73-80

79. Bendale, A.R Sonochemical Synthesis of 2,3-Diphenylquinoxaline Using Different Catalysts, a Green Chemistry Approach / A.R Bendale, N .Patel, S.P. Narkhade, S.B. Narkhade, A.G. Jadhav, G. Vidyasagar // Asian J. Research Chem. – 2011. – Vol 4, Is. 6. – P. 887-889

80. Sajjadifar, S. Facile Method of Quinoxaline Synthesis Using Phenol as a New, Efficient and Cheap Catalyst at Room Temperature / S. Sajjadifar, M.A. Zolfigol, S.A. Mirshokraie, S. Miri, O. Louie, E.R. Nezhad, S. KarimiaN, G. Darvishi, E. Donyadari, S. Farahmand // Am. J. Org. Chem. – 2012. – Vol. 2, Is. 4. – P. 97-104

81. AmiN, M.A. Use of Modern Technique for Synthesis of Quinoxaline Derivatives as Potential Anti-Virus Compounds / M.A. AmiN, M.M. Youssef // Der Pharma Chemica. – 2012. – Vol. 4, Is. 3. – P. 1323-1329

82. Islami, M.R. One-pot and efficient protocol for synthesis of quinoxaline derivatives / M.R. Islami, Z. Hassani // *ARKIVOC* – 2008. – XV. – P. 280-287
83. Dastmalchi, S. Simultaneous determination of the pKa and octanol/water partition coefficient (Pm) of acetaminophen / S. Dastmalchi, M.R. Rashidi, M. Rassi // *Journal of School of Pharmacy, Tehran University* – 1995. – Vol. 4. – P. 7-14.
84. Remington's Pharmaceutical Sciences. 23rd ed. – Easton, PA: Mack Publishing Company, 1995. – 1354 p.
85. Rhodes, H.S. Differentiating nonaqueous titration of aspirin, acetaminophen, and salicylamide mixtures / H. J. Rhodes, J. J. Denardo, D. W. Bode, M. I. Blake // *J. Pharm Sci.* – 1975. – Vol. 64, Is. 8. – P.1386-1388
86. Физический энциклопедический словарь / под.ред. Прохорова А.М. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 982 с.
87. Baek, W.S. Photorefractive intermode space-charge fields in volume holographic interconnections / W.S. Baek, H. Lee // *J. Appl. Phys.* – 1990. – Vol. 67, is. 3. – P. 1194.
88. Evans, C.C. Control of Hierarchical Order in Crystalline Composites of Diblock Copolymers and a Molecular Chromophore / C.C. Evans, E.C. Bates, M.D. Ward // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12, Is. 1. – P. 236-249
89. Tian, Y.Q. Nanostructured Functional Block Copolymers for Electrooptic Devices / Y.Q. Tian, C.Y. Chen, M.A. Haller, N.M. Tucker, J.W. Ka, J.D. Luo, S. Huang, A.K.Y. Jen // *Macromolecules* – 2007 – Vol. 40, № 1. – P. 97-104
90. Субботина, Л.И. Синтез нелинейных оптических полимеров имидазного и метакрилового рядов, содержащих азобензольные и стирилхинолиновые звенья: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 // Лариса Игоревна Субботина. – СПб., 2007. – 24 с.
91. Супоницкий К.Ю., Молекулярный и кристаллический дизайн нелинейных оптических органических материалов / К.Ю. Супоницкий, Т.В. Тимофеева, М.Ю. Антипин // *Успехи химии* – 2006. – Т. 75, № 6. – С. 515-556

92. Vakhonina, T.A. Second-order nonlinear optical response of the epoxy-based thin films with azo-chromophores. / T.A. Vakhonina, A.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Yu. Balakina // International Conference on Coherent and Nonlinear Optics. – 2011
93. Vakhonina, T.A. Nonlinear-optical properties of epoxyamine-based thin films / T.A. Vakhonina, A.M. Sharipova, N.V. Ivanova, O.D. Fominykh, N.N. Smirnov, A.V. Yakimansky, M.Yu. Balakina, O.G. Sinyashin // Mendelev Commun. – 2011. – Vol. 21. – P.1-3
94. Lee, P.-I White-Light-Emitting Diodes from Single Polymer Systems Based on Polyfluorene Copolymers with Quinoxaline Derivatives / P.-I Lee, S. L.-C. Hsu, P. Lin // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43. Is. 19. – P. 8051-8057.
95. Yamada, S. Synthesis and characterization of fluorene-carbazole and fluorene-phenothiazine copolymers with carbazole and oxadiazole pendants for organic light emitting diodes / S. Yamada, S. Park, S. Song, M. Heo, J.Y. Shim, Y. JiN, H. Lee, K. Lee, K. Yoshinaga, J. Y. Kim, H. Suh // Polymer. – 2010. – Vol. 51, Is. 26. – P. 6174-6181.
96. Allen, F. H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. – 1987. – S1.
97. De Vargas, E. Kinetic study of the reaction of *N*-(2,4-dinitrophenyl)imidazole with piperidine and *N*-butylamine / E. de Vargas, R. de Rossi // J. Org. Chem. – 1984. – Vol. 49. – P. 3978-3983.
98. . Пат. 2167855 Российская Федерация, МПК C07C255/51, C07C253/20, C07C255/59. Способ получения 4-бром-5-нитрофталонитрила / Ивановский С.А., Дорогов М.В., Абрамов И.Г., Смирнов А.В. – опубл. 27.05.2001 Бюл. №15.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Акты испытаний синтезированных соединений

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Института синтетических
полимерных материалов им.

Н.С.Ениколопова РАН,

чл.-корр.РАН



А.Н.Озерин

«10» июня 2014 г

АКТ ИСПЫТАНИЙ

лабораторных образцов новых мономеров

Настоящий акт составлен в том, что в Лаборатории термостойких термопластов ИСПМ РАН в январе-мае 2014 г. проведены испытания синтезированных в ЯрГТУ асп. Доброхотовым О.В. лабораторных образцов пяти новых химических соединений - аддуктов коммерчески доступных диангидридов тетракарбоновых кислот с 3-аминофенокси-фталевой (3-АФФК) и 4-аминофеноксифталевой кислотой (4-АФФК). Синтезированные соединения использованы для получения высокомолекулярных высокотермостойких полиэфиримидов.

Приложение 1: Протокол испытаний

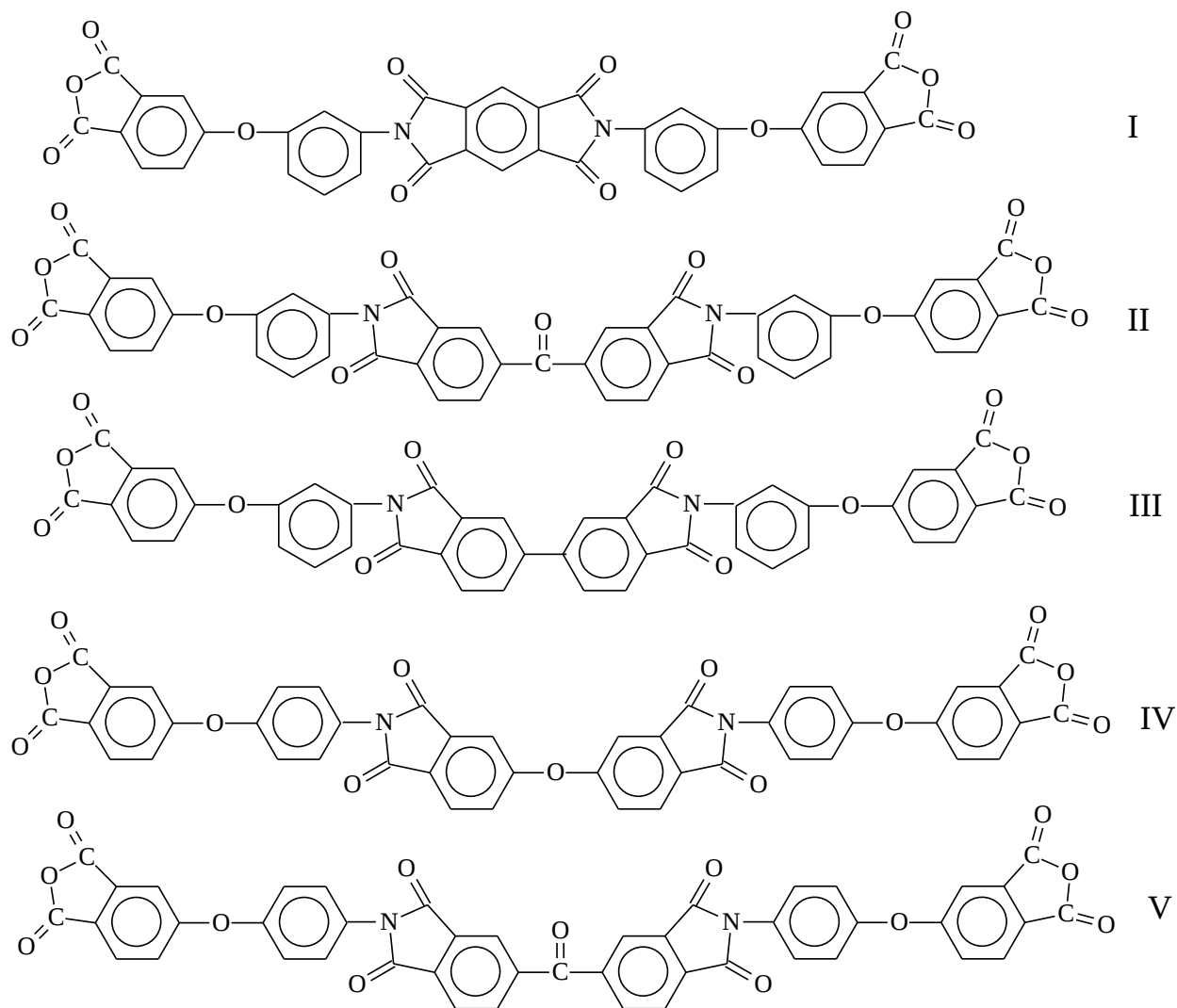
Приложение 2: Методика испытаний.

Руководитель работ
д.х.н. проф.

А .А. Кузнецов

Протокол испытаний образцов диангидридов.

Объектом исследования служили диангидриды следующей химической структуры, синтезированные в ЯрГТУ.



I –аддукт пиромеллитового диангидрида и 3-АФФК;

II- аддукт диангидрида 3,3'-4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и 3-АФФК;

III- аддукт диангидрида 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислоты и 3-АФФК;

IV- аддукт диангидрида 3,3',4,4'-оксидифталевой кислоты и 4-АФФК

V- аддукт диангидрида 3,3'-4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты и

4-АФФК;

Методика испытаний образцов соединений I-V заключалась в проведении пробных синтезов высокомолекулярных полиэфиримидов (ПЭИ) методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты (БК) с использованием адиянгидридов I-V в качестве ангидридной компоненты. В качестве диаминной компоненты использованы 4,4'-оксидианилин (ОДА) и бис-(4-аминофенил)флуорен (АФЛ). Для синтезированных образцов СПИ исследована растворимость в органических растворителях. С использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии, термомеханического анализа и термогравиметрии исследованы термические свойства образцов синтезированных ПЭИ.

1. Синтез образцов ПЭИ

Синтез ПЭИ проводили при 140°C каталитической высокотемпературной поликонденсацией в активной среде- расплаве бензойной кислоты по ранее разработанной методике [1]. Указанный метод разработан в ИСПМ им. Н.С.Ениколопова РАН и обладает рядом преимуществ перед традиционным методом высокотемпературной поликонденсации в «инертных» растворителях (м-крезол, нитробензол, N-метилпирролидон и т.п.).

Строго отмеренные эквимольные количества диангидрида, 4,4- оксидианилина (в сумме 3,000 г) и 27.0 г твердой бензойной кислоты (БК) загружали в стеклянный реактор объемом 50 мл, снабженный мешалкой, воздушным холодильником и патрубком для ввода инертного газа. Суммарная концентрация компонентов в исходной реакционной смеси равнялась 10%. Реактор продували инертным газом и помещали в масляную баню, предварительно разогретую до 140°C. После расплавления реакционной смеси включали мешалку, и смесь перемешивали в течение 2 часов при 140°C при продувке инертным газом. В ходе реакции наблюдали выделение паров воды, что свидетельствует о протекании имидизации. Расплавленную реакционную смесь выливали в фарфоровый тигель. Полимерные продукты отделяли экстракцией ацетоном и сушили в вакууме. Полученные

после экстракции полимерные продукты, представляющие собой порошки желтого цвета, направлялись на испытания. В системе I-ОДА в ходе синтеза наблюдается выпадение осадка имидзованного олигоимида с концевыми группами. В остальных случаях синтез протекает до конца в гомогенном растворе.

2.2. ИК-спектроскопия

ИК-фурье спектры полимерных продуктов записывали на приборе Bruker, Equinox в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили растиранием образцов с CsJ. В ИК-спектрах всех синтезированных образцов имеются характерные пики поглощения в области 1720 и 1780 см^{-1} (несимм. и симм. вал. колебания C=O в имидном цикле, 1380 (вал. колебания C-N в имидном цикле), свидетельствующие об образовании полиимидов.

2.3. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Синтезированные полимеры исследовали методами ДСК (микрокалориметр DTAS-1300 (Россия, Самара), скорость нагрева 16 град/мин , навеска исследуемого полимера $35-40\text{ мг}$). Результаты приведены в таблице 1 При прессовании при 350°C образует прочную прозрачную пленку

Таблица 1. Температура стеклования образцов ПЭИ по данным ДСК.

№	Диангидрид	Диамин	$T_{\text{ст.}}^{\circ}\text{C}$	Примечания
1.	I	ОДА	274	термопластичен
2.	II	ОДА	248	термопластичность теряется при термообработке
3.	III	ОДА	262	термопластичен
4.	IV	АФЛ	265	не термопластичен
5.	V	АФЛ	>380	не термопластичен
6.	III	АФЛ	310	термопластичен, высокая вязкость расплава, растворим в хлороформе

2.4. Термомеханический анализ (ТМА)

Испытания методом ТМА проводили с использованием установки УИП-70М (Россия) при нагрузке $2,8\text{ кг/см}^2$ и скорости нагрева 10°C/мин) и Все образцы за

исключением 5 (табл.1) проявляют термопластичные свойства. Данные, полученные методом ТМА, приведены в таблице 2. Это означает, что для указанных образцов применима технология переработки в изделия через расплав методами горячего прессования и экструзии.

Таблица 2. Температуры размягчения T_p , течения T_t (ТМА) и 1%-ой потери массы (ТГА) образцов полиимидов.

№	Диангидрид	Диамин	T_p °C	T_t °C	$T_{1\%}$ °C
1	I	ОДА	250	320	525
2	II	- “ -	230	>400	520
3	III	- “ -	250	>400	520

2.5. Термогравиметрические испытания (ТГА)

Использовали термоанализатор STA 449F3 Jupiter (совмещенный ТГ-ДСК). Исследованные образцы проявляют высокую термостойкость, сравнимую с термостойкостью полиимидных пленок Kapton H.

Заключение

Все представленные для испытаний образцы диангидридов соответствуют приведенным химическим структурам, имеют высокую степень очистки и пригодны для получения на их основе новых высокомолекулярных ПЭИ.

Из полученных полимеров наиболее интересными свойствами обладают образцы ПЭИ на основе диангидрида I. Это способность к переработке в изделия через расплав (термопластичность) в сочетании с доступностью сырьевых компонентов. Представляют интерес также образцы ПЭИ на основе диангидрида III в сочетании АФЛ, которые растворимы в хлороформе и могут применяться, например, при получении высокотермостойких микроволокнистых материалов методом электроформования.

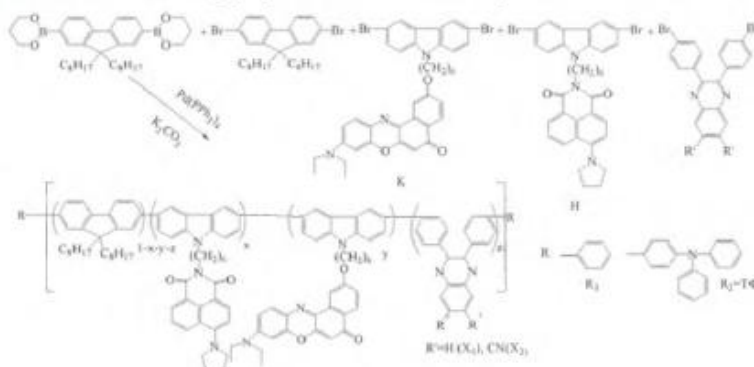
АКТ ИСПЫТАНИЙ

Образцов производных хинаксалина: 2,3-бис-(4-бромофенил)-хиноксалин-6,7-дикардонитрила и 2,3-бис-(4-бромофенил)-хиноксалина в синтезе люминафорсодержащих полифлуоренов.

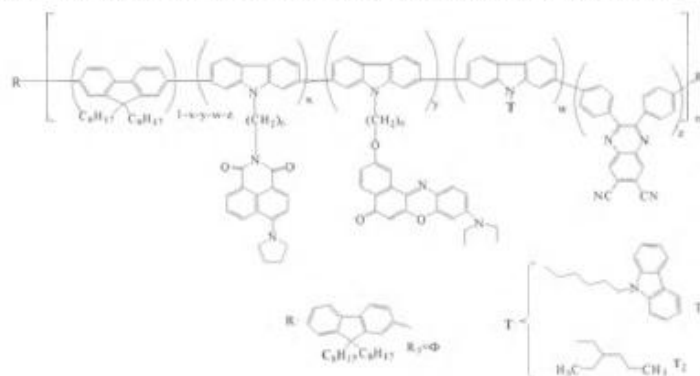
В рамках творческого сотрудничества в области светоизлучающих полимерных материалов между Институтом высокомолекулярных соединений РАН и Ярославским государственным техническим университетом в лабораторию №14 ИВС были переданы из ЯГТУ образцы, которые были использованы в качестве мономеров для введения в полифлуореновые цепи с целью получения полимерных материалов, обладающих фото и электролюминесцирующими свойствами.

На основе проведённой работы в условиях реакции Сузуки были получены сополифлуорены различного состава, содержащие одновременно три люминофора, люминесцирующие в голубой (полифлуорен), зеленой (производное нафтилимида) и красной (Нильский красный) областях спектра, представленные на схеме.

1. Функционализация сополифлуоренов на основе 3,6-карбазольных звеньев



2. Функционализация сополифлуоренов на основе 2,7-карбазольных звеньев



Были синтезированы полимеры следующего состава:

P-1 K(0.15)-H(0.5)-X₁(0.5)-R₁; **P-2** K(0.15)-H(0.5)-X₂(0.5)-R₁;

P-3 K(0.15)-H(0.25)-X₂(0.25)-T₁(0.5)Ф; **P-4** K(0.15)-H(0.5)-X₂(0.5)-T₁(0.25)-R₁;

P-5 K(0.15)-H(0.2)-X₂(0.25)-T₂(1.0)-Ф. В скобках указано мольное содержание люминофорных и транспортных компонент в полимерной цепи.

Сополифлуорены были получены с молекулярной массой 15000 – 49000 (M_w) и полидисперсностью 1.90 – 2.56. Полимеры хорошо растворимы в хлороформе, толуоле и ТГФ. Из растворов полимеров в хлороформе были получены ровные качественные покрытия и изучены их фотолюминесцентные свойства, представленные в таблице в виде координат цветности – ФЛ. Для исследования их электролюминесцентных свойств полимеры в виде порошков были переданы в Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. Светоизлучающее устройства были выполнены в конфигурации ИТО / ПЭДОТ:ПСС / СПФ / LiF / Al или ИТО / ПЭДОТ:ПСС / СПФ / PO / LiF / Al и их свойства представлены в таблице.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики, фото- и электролюминесцентные свойства сополифлуоренов.

№ -Р	$M_n \times 10^{-3}$ (ПД) ^{а)}	Макс. яркость, кд/м ² (U, В)	$J_e^{б)}$ мА/см ²	$U_n^{в)}$ В	Координаты цветности x, y	
					ЭЛ	ФЛ
P-1/PO	49(2.56)	3620 (17)	309	9.0	0.313, 0.484	(0.316, .381) ^{а)}
P-2	39(2.28)	375 (19)	656	11	0.327, 0.463	0.346, 0.398
P-2/PO	39(2.28)	1590(16)	511	9.5	0.363, 0.430	–
P-3/PO	17(2.56)	615 (27)	222	14.2	0.281, 0.302	(0.274, 0.319)
P-4/PO	13(1.90)	1400 (16)	544	8.5	0.336, 0.446	–
P-5/PO	15(2.25)	750 (22)	173	13.0	0.292, 0.320	(0.287, 0.326)

Примечание: ^{а)}индекс полидисперсности M_w/M_n ; ^{б)} $S = 0.09 \text{ см}^2$; ^{в)} U_n – значение U , при котором яркость = 1 кд/м² (минимальная яркость, которая регистрируется с помощью прибора Люксметр-Яркомер ТКА-ПК); ^{г)}эмиссионный слой с покрытием полимером PO; ^{а)}в скобках приведены координаты цветности ФЛ полимеров без покрытия полимером PO; ^{в)} $S = 3 \text{ см}^2$. Полимер поли[9,9-бис(6'-диэтоксифосфорилгексил)]флуорен (PO) использовался в качестве второго слоя для увеличения транспорта электронов в полимерный эмиссионный слой, что приводило к возрастанию яркостных характеристик светодиода.

Полимеры структуры 1 (P-1 и 2) отличаются типом заместителей в хинаксалиновом фрагменте, при этом производное хинаксалина X₁ обеспечивает более высокий уровень

свойств. В полимерах структуры 2 транспортный электроноакцепторный хиноксалиновый фрагмент находится в основной цепи полимера, а второй транспортный компонент-карбазольный введены не только в основную, но и боковые цепи СПФ (Р-3 и 5). Хиноксалиновый фрагмент представленного строения способствует локальному разупорядочению полифлуореновых цепей и является дополнительным (к 3,6-Cz-фрагментам) узлом разрыва сопряжения (скручивания) полимерной цепи. Благодаря его электроноакцепторным свойствам, возникает смещение электронной плотности от соседних флуореновых фрагментов, что ведет к снижению концентрации кето-дефектов в полифлуорене и повышению стабильности голубого излучения полифлуорена.

Возможно, что усиление электроноакцепторных свойств хиноксалиновых фрагментов при введении двух циано-групп в положения 6 и 7 (т.е. при переходе от X_1 к X_2) приводит к тому, что фрагменты X_2 начинают проявлять свойства ловушек электронов, что ведет к снижению яркости ЭЛ Р-2-5 по сравнению с Р-1. Введение хиноксалиновых звеньев в полимерные цепи оказывает влияние на структуру, конформационные свойства макроцепей СПФ и их упорядоченность в твердой фазе.

Полученные результаты показали, что введение в полифлуореновые цепи 2,3-бис-(4-бромифенил)-хиноксалина приводит к повышению максимальной яркости светодиода до 3620 кд/м^2 . В тоже время небольшие добавки 2,3-бис-(4-бромифенил)-хиноксалин-6,7-дикардонитрила позволяют регулировать координаты цветности светодиода, в результате чего полимер Р-5 по свечению был наиболее близок к белому свету ($x=0.292$, $y=0.320$). Исследованные соединения могут быть использованы в синтезе сополифлуоренов с заданными свойствами для варьирования их структуры.

Зам. директора по научной работе
д.х.н.,
профессор



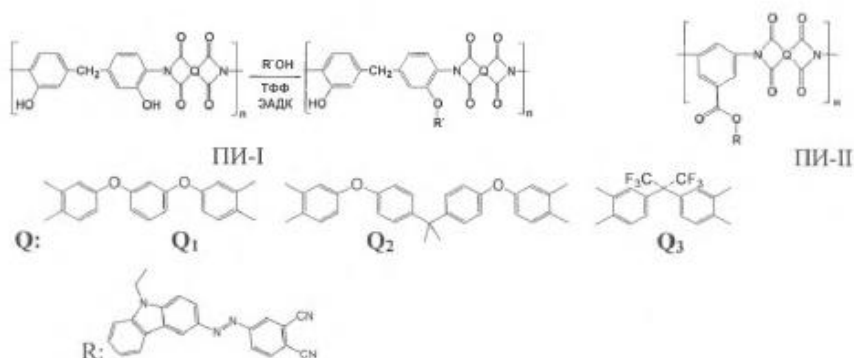
Тенникова Т.Б.

АКТ ИСПЫТАНИЙ

Образца производного фенилазофталонитрилов: 4-[9-(2-гидроксиэтил)-9Н-карбазол-3-илазо]-фталонитрил в синтезе хромофорсодержащих полиимидов.

В рамках творческого сотрудничества в области термостойких полимеров между Институтом высокомолекулярных соединений РАН и Ярославским государственным техническим университетом в лабораторию №14 ИВС было передано из ЯГТУ соединение, которые было использовано для получения полимерных материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами.

На основе проведённой работы были синтезированы ПИ, в которые в условиях реакции Мицунобу хромофор 4-[9-(2-этил)-9Н-карбазол-3-илазо]-фталонитрил был ковалентно введен в полиимидные цепи. Синтезированные полимеры представлены на схеме :



Полиимиды структуры ПИ-I были получены на основе 4,4'-диамино-4''-гидроксифенилметана и диангидридов 1,3-бис(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола ПИ-I (Q₁), 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)-бис(фталевого ангидрида) ПИ-I (Q₂), а полимеры структуры ПИ-II на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и 4,4'-(4,4'-изопропилидендифеноксид)-бис(фталевого ангидрида) ПИ-II (Q₂), а также 4,4'-гексафторизопропилидендифталевого ангидрида ПИ-II (Q₃). Полимеры имели высокую молекулярную массу ($M_w = 130000 - 209000$), полидисперсность на уровне 1.94 – 2.8 и были хорошо растворимы в амидных растворителях и циклогексаноне. Согласно ¹H ЯМР- спектров степень замещения фенольных групп хромофорными составила 50 %, а карбоксильных — 25-50 %. Все полимеры образовывали на стеклянных подложках качественные плёночные покрытия из циклогексанона.

Были исследованы термические и нелинейно-оптические свойства

полученных полимеров, которые сведены в таблицу 1, а также их светочувствительные свойства (таблица 2).

Физико-термические и НЛО - свойства синтезированных ПИ.

Таблица 1. Физикотермические и оптические свойства полиимидов. Температуры стеклования T_g , и поляризации (полинга) плёночных образцов $T_{пол}$, толщина полимерной плёнки d , полоса поглощения $\lambda_{макс}$, коэффициент дипольной ориентации хромофоров $K_{ор}$, коэффициент генерации второй гармоники d_{33} .

Номер	Полимер	$\lambda_{макс}$, нм	%, степень замещения	$M_w \times 10^3$	M_w/M_n	T_g , °C	d , мкм	$T_{пол}$, °C	d_{33} , пм/В	$K_{ор}$, %
1	ИИ-I (Q_1)	450	50	130.2	2.8	227	0.47	180	7.5	13
							0.41	190	14	18.5
							0.45	200	16	-
							0.45	220	19	-
2	ПИ-I (Q_2)	450	50	209.4	2.43	—	0.40	190	50.7	8
							0.50	180	18.8	10
							0.36	170	54	10
3	ПИ-II (Q_2)	450	25	—	—	—	0.73	190	7.5	2.5
							1.2	200	12	4
4	ПИ-II (Q_3)	440	50	137	1.94	258.5	0.81	190	6	7
							0.79	200	19	14
							0.60	220	18	-
							0.62	240	11	-

Таблица 2. Величины интегральной светочувствительности $S'_{0,1}$, квантовых выходов фотогенерации носителей заряда η , образования связанных пар η_0 и радиусов термализации r_T полиимидов.

Номер кривой на рис. 1	Полимер	$S'_{0,1} (\text{лк} \times \text{с})^{-1} \times 10^{-3}$	η	r_T (нм)	η_0
46	ПИ-I (Q_1)	13.0	0.062	2.5	0.135
36	ПИ-I (Q_2)	12.0	0.062	2.5	0.13
16	ПИ-II (Q_2)	1.8	0.075	2.5	0.145
26	ПИ-II (Q_3)	10.0	0.105	2.5	0.21

Проведённые испытания НЛО- свойств синтезированных полиимидов

показало, что измеренные величины коэффициентов генерации второй гармоники (d_{33}) поляризованных пленок хромофор-содержащих полимеров находятся на высоком уровне (6–50 пм/В).

Введение хромофорных групп в ПИ-II не обеспечивает достаточного для практического применения уровня нелинейных оптических свойств, в связи с высокой температурой размягчения данных полимеров, что не позволило оптимизировать полинг полимерных плёнок. Испытания полиимида ПИ-I (Q_2) показали, что данный полимер проявляет высокие НЛО свойства, а весьма гибкие простые эфирные связи в качестве спейсеров, отделяющих хромофор от основной цепи в ПИ-I, имеют относительное преимущество перед более жесткими сложноэфирными группами, которые играют роль таких спейсеров в ПИ-II.

Было проведено исследование фотопроводящих свойств полученных полимеров, а именно измерение интегральной ($S'_{0.1}$) и спектральной светочувствительности. Введение в боковые цепи полиимидов до 50 % карбазолсодержащего хромофора привело к увеличению светочувствительности этих полимеров (в области 400-500 нм) практически на 1.5 – 2 порядка по сравнению с исходными полимерами.

Полученные результаты показали, что синтезированные полимеры обладают высокой светочувствительностью. Сочетание фотопроводящих и НЛО - свойств синтезированных в работе хромофорсодержащих полиимидов делает полученные образцы перспективными для создания полимерных материалов с высокой квадратичной нелинейностью. Данные полимеры могут быть рекомендованы к использования их в электрооптических модуляторах и в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации.

Зам. директора по научной работе

д.х.н.,

профессор



Тенникова Т.Б.

Приложение 2. Акт испытаний фталонитрилов-азохромофоров

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**УЧРЕЖДЕНИЕ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ИНСТИТУТ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РАН
(ИВС РАН)**

199004, Санкт-Петербург, В.О. Большой проспект д.31
Тел. (812) 323-74-07, факс (812) 328-68-69 e-mail: imc@hq.macro.ru
ОГРН 1037800046041, ИНН 7801003479

16 октября 2009 № 362

АКТ ИСПЫТАНИЙ

Образцов производных фенилазофталонитрилов:

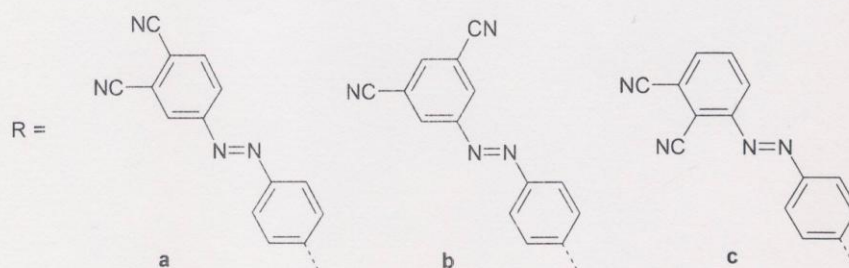
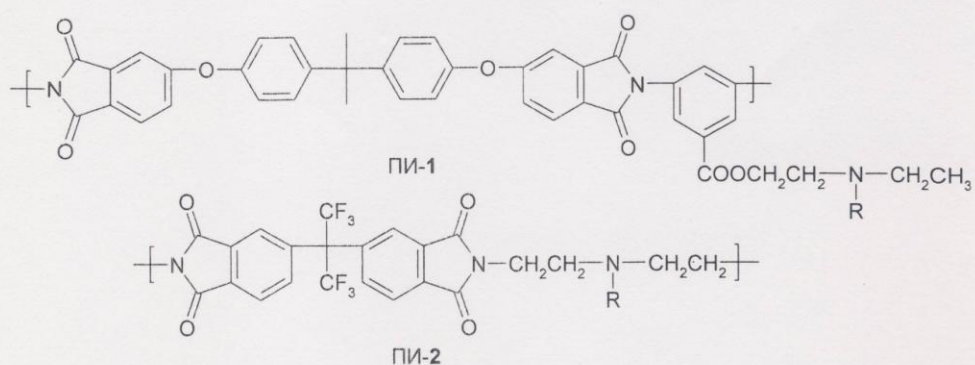
- 4-(4-{(2-гидроксиэтил)-этиламино}-фенилазо)-фталонитрила (**1a**)
- 4-(4-{бис-(2-гидроксиэтил)-амино}-фенилазо)-фталонитрила (**2a**)
- 5-(4-{(2-гидроксиэтил)-этиламино}-фенилазо)-изофталонитрила (**1b**)
- 5-(4-{бис-(2-гидроксиэтил)-амино}-фенилазо)-изофталонитрила (**2b**)
- 3-(4-{(2-гидроксиэтил)-этиламино}-фенилазо)-фталонитрила (**1c**)
- 3-(4-{бис-(2-гидроксиэтил)-амино}-фенилазо)-фталонитрила (**2c**)

в синтезе хромофорсодержащих полиимидов.

В рамках творческого сотрудничества в области высокотермостойких полимеров между ИВС РАН и Ярославским государственным университетом в лабораторию №14 ИВС были переданы из ЯрГУ образцы азокрасителей, которые были ковалентно присоединены в полиимидные цепи (ПИ-1) или были использованы в качестве мономеров (ПИ-2), с целью получения полимерных материалов, обладающих нелинейными оптическими свойствами.

На основе проведённой работы в условиях реакции Мицунобу были получены полиимиды следующего строения:

- 2 -



ПИ-2(a,b,c) были получены с характеристической вязкостью $[\eta]=0.23-0.27$ дл/г, а ПИ-1(a,b,c) с $[\eta]=0.80-0.85$ дл/г. Полимеры были хорошо растворимы в амидных растворителях, а ПИ-2(a,b,c) в циклогексанол. Согласно ^1H ЯМР - спектров была достигнута высокая степень замещения карбоксильных групп, а именно было введено 65-70 % хромоформных групп. Все полимеры образовывали качественные плёночные покрытия на стеклянных подложках.

Были исследованы термические и нелинейно-оптические свойства полученных полимеров, которые сведены в таблицу.

Физико-термические и НЛО - свойства синтезированных ПИ.

Таблица

Полиимид	$\lambda_{\max}$, нм	τ_5 , °C	T_g , °C	d, мкм	$T_{\text{полинга}}$, °C	d_{33} , пм/В	$S_{0,1}$, (лк·с) ⁻¹
1a	490	345	193	0.24	190	23.8	$7 \cdot 10^{-3}$
2a	486	357	206	0.14	190	62	$2 \cdot 10^{-3}$
1b	480	351	194	0.42	190	16.3	$1 \cdot 10^{-3}$
2b	456	337	193	0.6	190	11.3	$2 \cdot 10^{-3}$
1c	486	330	192	0.55	190	3.8	$7 \cdot 10^{-3}$
2c	464	378	201	0.5	190	8.7	$8 \cdot 10^{-3}$

$\lambda_{\max}$ – максимум длинноволновой полосы поглощения ПИ пленки,

τ_5 – температура 5-ти % потери веса полимера (метод ТГА_с)

T_g – температура стеклования полимера (ДСК - метод),

d – толщина полимерной пленки,

$T_{\text{полинга}}$ – температура поляризации плёночного образца в поле коронного разряда при напряжении 4 – 6.5 кВ в течение 40-60 мин,

d_{33} – коэффициент генерации второй гармоники (метод генерации второй гармоники с использованием импульсного лазера YAG Nd³, фундаментальная длина волны 1064 нм)

$S_{0,1}$ – интегральная светочувствительность ПИ.

Данные ТГА (τ_5) свидетельствуют о довольно высокой термической стабильности полимеров, содержащие нетермостойкие азогруппы.

Проведённые испытания НЛО- свойств синтезированных полиимидов показали, что ПИ-1(a,b) и ПИ-2(a,b) могут быть успешно использованы в качестве НЛО-полимеров.

Введение хромофорных групп в ПИ-1c и ПИ-2c не обеспечивает достаточного для практического применения уровня нелинейных оптических свойств, что связано со снижением длины сопряжения в хромофорах 3-(4-((2-гидроксиэтил)-этиламино)-фенилазо)-фталонитриле и 3-(4-{бис-(2-гидроксиэтил)-амино}-фенилазо)-фталонитриле.

- 4 -

Было проведено исследование фотопроводящих свойств полученных ПИ, а именно измерение светочувствительных свойств $S_{0.1}$. Введение в боковые цепи ПИ-1(а,с) на основе диангирида «А» и 3,5-диаминобензойной кислоты исследованных хромофорных групп привело к увеличению $S_{0.1}$ полимера практически на порядок, по сравнению с исходным полимером, не содержащим хромофорных групп.

Полученные результаты показали, что синтезированные полиимиды обладают высокой интегральной светочувствительностью. Сочетание фотопроводящих и НЛО - свойств полимеров делает полученные образцы перспективными в качестве фоторефрактивных полимеров для использования в оптоэлектронике.

Зам. директора по научной работе ИВС РАН
д.х.н., профессор

Ст.н. с. лаборатории полимерных
наноматериалов и композиций для
оптических сред, к.х.н



Т.Б. Тенникова

Г.И. Носова

